

基于金属掩模的全息光刻微纳光栅制备工艺

龚春阳¹, 范杰^{1*}, 邹永刚¹, 王海珠¹, 赵鑫¹, 马晓辉¹, 崔超², 宋子男²

¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

²陆军驻长春地区第一军区代室, 吉林 长春 130103

摘要 优化设计了基于金属掩模的全息光刻微纳光栅制备工艺方案, 基于 GaAs 衬底利用全息光刻和感应耦合等离子体(ICP)干法刻蚀技术制备出周期为 860 nm 的光栅图形。将磁控溅射生长的金属硬掩模作为光栅刻蚀的阻挡层引入到刻蚀工艺中, 并利用 lift-off 技术制备 Ni 掩模。对比了以光刻胶、SiO₂、Ni 三种材料作为 ICP 干法刻蚀掩模对光栅刻蚀深度及形貌的影响, 结果表明, Ni 掩模具有较强的抗刻蚀特性。扫描电镜测试结果显示: 将 50 nm 厚的 Ni 作为硬掩模, 可以实现深宽比约为 4.9 的光栅结构, 该结构的槽宽为 300 nm, 刻蚀深度为 1454 nm, 具有陡直的侧壁形貌及良好的周期性和均匀性。

关键词 光栅; 全息光刻; 硬掩膜; 干法刻蚀

中图分类号 TN305.7

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1203001

Fabrication of Holographic Lithography Micro-Nano Gratings Using Metal Mask

Gong Chunyang¹, Fan Jie^{1*}, Zou Yonggang¹, Wang Haizhu¹, Zhao Xin¹,
Ma Xiaohui¹, Cui Chao², Song Zinan²

¹State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

²The First Military Representative Office of the Army in Changchun, Changchun, Jilin 130103, China

Abstract The fabrication process of holographic lithography micro-nano gratings using metal masks is designed and optimized. First, an 860 nm periodic grating is prepared using holographic lithography and inductively coupled plasma (ICP) dry etching on the GaAs substrate. The hard metal mask grown by magnetron sputtering is introduced into the etching process as a barrier layer for grating etching and the Ni mask is fabricated by the lift-off method. It has been shown that when photoresist, SiO₂, and Ni are used as masks for ICP dry etching, they determine the etching depth and morphology of the grating. Results show that the Ni mask has strong etch resistance. Scanning electron microscopy demonstrates that Ni with a thickness of 50 nm can be used as a hard mask to create a grating with an aspect ratio of about 4.9. The grating has a groove width and etching depth of 300 nm and 1454 nm, respectively, with steep sidewall morphology and good periodicity and uniformity.

Key words gratings; holographic lithography; hard mask; dry etching

OCIS codes 050.2770; 090.2880; 220.3740

1 引言

光栅作为一种重要的光学元件, 已被广泛应用于激光器^[1-2]、集成电路^[3]、光通信^[4]、光信息处理^[5]和光学精密测量控制^[6]等方面。其中, 在半导体激光器方面, 为了使激光器适应激光通信、波分复用系

统、光谱学等^[7-9]应用领域的发展, 往往在器件内部引入光栅并将其作为选模元件, 从而实现半导体激光器的不同性能^[10-12]。目前, 半导体激光器中光栅的制作主要有电子束光刻^[13]、纳米压印^[14]和全息光刻^[15]等。其中的全息光刻技术是一种无掩模光刻技术, 相比于其他的光栅光刻工艺, 全息光刻技术

收稿日期: 2019-07-24; 修回日期: 2019-08-23; 录用日期: 2019-09-02

基金项目: 吉林省科技发展计划(20180519018JH, 20190302052GX)、吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20190543KJ)

* E-mail: fanjie@cust.edu.cn

具有曝光区域大、工艺过程简单、效率高、成本低等特点,既可避免电子束光刻需要拼接且写入时间长的缺陷,又可解决纳米压印模板制作成本高的难题。目前,全息光刻技术已被广泛用于制作刻蚀深度要求较低的半导体激光器的内置光栅。近年来,国内外研究人员提出了多种在器件表面具有微纳尺度光栅的新型半导体激光器结构,如分布反馈(DFB)激光器^[16]、分布布拉格反射(DBR)激光器^[17]以及面发射分布反馈(SE-DFB)^[18]激光器等。为保证激光器件的特性,上述新型半导体激光器表面的微纳光栅需要具有一定的刻蚀深度^[19]。

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不足以阻挡粒子的轰击,为后期光栅的深刻蚀带来了较大难度。为了实现光栅的深刻蚀,现有的报道通常采用 SiO₂ 作为光栅刻蚀的硬掩模。英国格拉斯哥大学^[20]采用电子束光刻技术制备了 400 nm 周期的光栅,并将 118 nm 厚的 SiO₂ 作为掩模刻蚀实现了 700 nm 深的光栅。然而,该光栅的深宽比仅为 3.5。当继续增大光栅的刻蚀深度时, SiO₂ 掩模层的厚度需要相应增加。利用全息光刻系统制备光栅时,在厚 SiO₂ 掩模层的情况下,采用湿法腐蚀难以完全将光刻胶上的图形转移到 SiO₂ 掩模层上,而采用干法刻蚀则由于光刻胶较薄同样无法获得具有光栅图形的 SiO₂

掩模层,这为采用全息光刻实现微纳光栅的深刻蚀带来了较大难度。

本文提出了一种以金属 Ni 作为硬掩模的全息光刻微纳光栅的制备工艺。该工艺采用金属 Ni 作为干法刻蚀的硬掩膜,并利用 lift-off 技术形成 Ni 掩模图形,为光栅的刻蚀工艺提供有效的阻挡层。金属 Ni 具有强的抗干法刻蚀能力,因此较小厚度的 Ni 也能有效阻挡干法刻蚀时的粒子轰击,有利于实现微纳光栅的深刻蚀。本文还对比了光刻胶、SiO₂ 和 Ni 三种掩模材料对光栅刻蚀深度以及刻蚀形貌的影响。本文以 50 nm 厚的 Ni 作为掩模,采用全息光刻技术和感应耦合等离子体(ICP)干法刻蚀技术,在 GaAs 衬底上制备出了槽宽为 300 nm、刻蚀深度为 1454 nm 的光栅,并采用扫描电子显微镜(SEM)对光栅的刻蚀深度和刻蚀侧壁形貌进行了表征。

2 实 验

采用全息光刻和 ICP 干法刻蚀技术制备微纳光栅。全息光刻技术采用双光束干涉原理^[21-22],其曝光系统原理如图 1 所示。在曝光过程中,激光器发出的激光经过半反半透镜后分成两束光,再分别经过紫外扩束镜和准直透镜会聚到基片台上形成干涉条纹。ICP 刻蚀是物理溅射刻蚀和化学刻蚀相结合的工艺过程^[23],本实验采用 Cl₂/BCl₃/Ar 气体对 GaAs 材料光栅进行刻蚀。

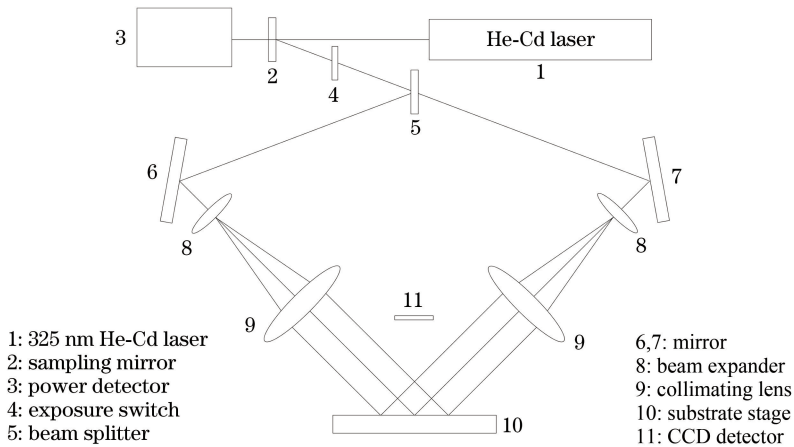


图 1 全息光刻系统光路图

Fig. 1 Light path diagram of holographic lithography system

以 GaAs(100) 晶面作为衬底,将其清洗、吹干后进行光刻,光栅的制备工艺流程如图 2 所示。搭建全息曝光系统光路后,得到了周期为 860 nm 的光栅曝光图形。受全息光刻技术曝光特点的限制,为了获得形貌良好的曝光光栅图形,采用苏州瑞红

电子化学品有限公司生产的 RZJ-304 光刻胶,并通过稀释将均胶后的光刻胶层厚度控制在 250 nm 左右。经过 60 s 全息曝光及 9 s 显影后,在样品表面形成了具有光栅图形的光刻胶层。通过磁控溅射在样品表面形成 50 nm 厚的 Ni 层,然后将样品泡在

装有丙酮溶液的容器中进行超声处理,将光刻胶及其上的 Ni 剥离掉。以样品表面的 Ni 作为光栅刻蚀

的掩模层对样品进行 ICP 干法刻蚀,ICP 干法刻蚀的详细工艺参数如表 1 所示。

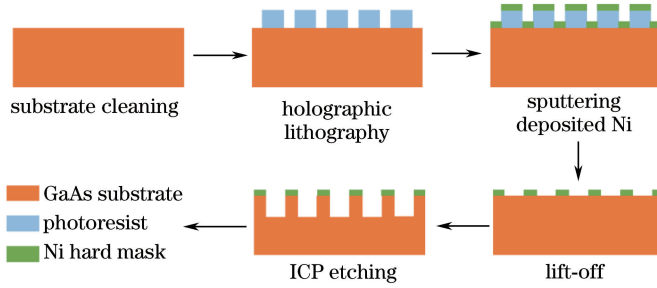


图 2 以 Ni 作为硬掩模的微纳光栅全息曝光刻蚀工艺流程

Fig. 2 Micro-nano grating holographic exposure etching process for Ni as hard mask

表 1 ICP 干法刻蚀 GaAs 光栅的工艺参数

Table 1 Process parameters of ICP dry etching for GaAs grating

Parameter	Value
ICP power /W	400
RF power /W	50
Pressure P /Pa	0.2
Cl_2 flux /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	20
BCl_3 flux /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	5
Ar flux /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	5
Temperature T / $^\circ\text{C}$	30

实验中同时以 250 nm 厚光刻胶和 200 nm 厚 SiO_2 作为掩模,采用 ICP 干法刻蚀光栅样品,用于对比分析。需要说明的是,以 SiO_2 作掩模刻蚀光栅时,由于使用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)溅射形成 SiO_2 掩模层,故而当掩模层较薄时其致密性较差,容易在后期工艺过程中脱落。此外,由于用于全息光刻的光刻胶较薄,较厚的 SiO_2 层可能会导致其在 lift-off 工艺中无法剥离。因此,为了保证 SiO_2 成膜的致密性, SiO_2 掩模层的厚度选择 200 nm,并利用湿法腐蚀的方法制备 SiO_2 掩模图

形。湿法腐蚀使用的腐蚀液是由 NH_4F 、 HF 、 H_2O 按体积比为 3:6:10 配制而成的,腐蚀时间为 20 s。

制备完成后,分别对以 Ni、光刻胶和 SiO_2 作为掩模刻蚀光栅得到的三组光栅样品进行刻蚀深度及形貌等的测试,对比分析掩模材料对光栅刻蚀形貌及刻蚀深度的影响。

3 分析与讨论

图 3 所示为样品表面掩模图形的 SEM 测试结果。从图 3(a)可以看出,曝光显影后光刻胶可以形成边缘平直、周期均匀的光栅图形,这说明搭建的全息光刻系统具有较好的曝光效果。由于采用湿法腐蚀的方法制备 SiO_2 掩模图形,得到的 SiO_2 掩模光栅图形出现了明显的失真现象,如图 3(b)所示。 SiO_2 掩模图形的光栅条纹边界毛刺较多,说明光刻胶上的光栅图形并没有完整地转移到 SiO_2 硬掩模上。采用 lift-off 工艺制备 Ni 掩模时,获得较好的 Ni 掩模形貌,从图 3(c)可以看出光栅条纹平直清晰,边界对比鲜明,完好地将光刻胶上的图形转移到 Ni 掩模上,保持了光刻胶原本的形貌。

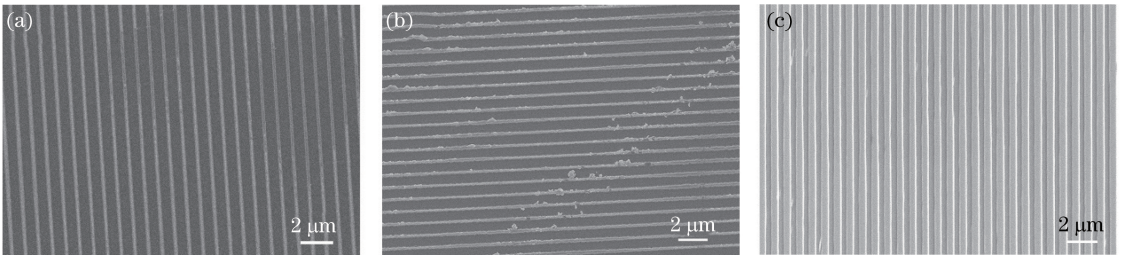


图 3 不同材料掩模的 SEM 表面图。(a)光刻胶;(b) SiO_2 ;(c) Ni

Fig. 3 SEM surface maps of different material masks. (a) Photoresist; (b) SiO_2 ; (c) Ni

以光刻胶、 SiO_2 和 Ni 分别作为掩模层,通过 ICP 干法刻蚀在样品表面获得了光栅图形。借助 SEM 测试获得的光栅刻蚀深度如图 4 所示。可以

看出:以光刻胶作为掩模时,光栅刻蚀深度随着刻蚀时间的延长而逐渐加深,在刻蚀时间为 30 s 时刻蚀深度约为 350 nm;之后随着刻蚀时间继续延长,光

栅刻蚀深度反而逐渐降低。这说明 250 nm 厚光刻胶掩模的最大抗刻蚀时间为 30 s,这是因为在 ICP 粒子长时间的轰击下,光刻胶逐步炭化,无法继续阻挡粒子的轰击,从而失去掩模的作用。继续延长刻蚀时间,ICP 刻蚀过程中光栅槽部分由于比较狭窄,化学反应的生成物不易经过抽气系统抽离,导致该部分的刻蚀速率比光栅脊部的刻蚀速率较慢,进而导致光栅的刻蚀深度减小。相比于光刻胶掩模, SiO₂掩模具有更强的抗刻蚀能力。对于 200 nm 厚的 SiO₂掩模,其最大抗刻蚀时间为 80 s,对应的光栅刻蚀深度也达到了 970 nm。但是,当刻蚀时间超过 80 s 后, SiO₂掩模无法继续起到 ICP 干法刻蚀掩模的作用,导致光栅的刻蚀深度开始逐渐降低。Ni 具有良好的抗干法刻蚀特性,采用 50 nm 厚的 Ni 作为 ICP 干法刻蚀掩模时,随着刻蚀时间从 50 s 延长至 140 s,光栅的刻蚀深度未表现出降低的趋势,说明 Ni 具有较强的抗刻蚀能力;而且当刻蚀时间为 140 s 时,光栅的刻蚀深度可达到 1454 nm,与以光刻胶和 SiO₂作为掩模的样品相比,刻蚀深度约增大了 315.4%和 49.9%。此外,从图 4 的曲线还可以看出,掩模材料及光栅占空比对 ICP 干法刻蚀速率的影响较小。对测试数据进行分析后发现,在本实验所用的 ICP 刻蚀工艺参数下,微纳光栅的刻蚀速率约为(9.8±0.46) nm/s。以不同的材料作为掩模刻蚀光栅时,光栅的刻蚀速率相近,实验制备的光栅周期与占空比的差异对刻蚀速率几乎没有影响。

图 5 给出了样品经 ICP 刻蚀后的 SEM 图像。图 5(a)是以光刻胶作为掩模刻蚀 30 s 后的光栅截面图,可以看出,在光栅脊条的表面存在突起,这是因为将光刻胶作为掩模时,全息曝光在光刻胶截面上记录的图形是正弦波形,从而导致光刻胶掩模的

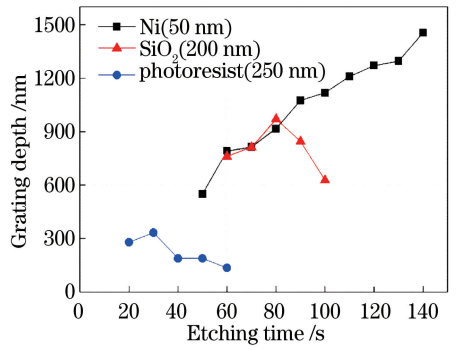


图 4 将光刻胶、SiO₂、Ni 三种材料作为掩模刻蚀的光栅深度与 ICP 刻蚀时间的关系

Fig. 4 Relationship between etched grating depth and ICP etching time by using photoresist, SiO₂, and Ni as masks

中间较边缘厚,在刻蚀过程中,边缘光刻胶的损耗相对较快,进而影响了光栅刻蚀的陡直性。图 5(b)是以 SiO₂作为掩模刻蚀 80 s 后的光栅截面图,可以看出,刻蚀的光栅脊条不是严格陡直的,在脊条表面存在凹凸。这是因为在制备 SiO₂掩模过程中,湿法腐蚀具有各向同性,使得具有一定深度的 SiO₂侧向腐蚀,导致光刻胶上的图形无法完全转移到 SiO₂掩模上,硬掩模边缘在刻蚀过程中较中心损耗得更快,最终影响刻蚀侧壁的形貌。图 5(c)给出了以 Ni 作为掩模刻蚀 140 s 后的光栅截面图。从刻蚀的光栅截面形貌来看,以 Ni 作为掩模时,ICP 刻蚀 140 s 后的光栅脊条还保持着侧壁陡直的形貌,光栅脊条的表面较为平坦,这说明此时 Ni 还具有很好的阻挡作用。此时得到的光栅槽宽约为 300 nm,刻蚀深度为 1454 nm,光栅深宽比约为 4.9。对比三种材料作掩模刻蚀的光栅图形可以发现,以 Ni 作为掩模不仅延长了 ICP 刻蚀光栅的时间,增大了光栅的刻蚀深度,还在一定程度上保证了光栅侧壁的形貌。

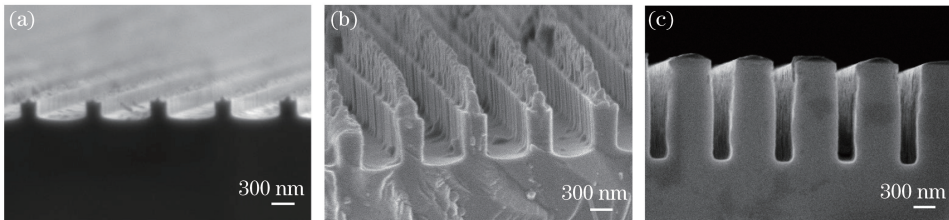


图 5 不同材料掩模下 ICP 刻蚀光栅的 SEM 截面图。(a)光刻胶;(b) SiO₂;(c) Ni

Fig. 5 SEM cross-sectional images of ICP etched grating with different material masks. (a) Photoresist; (b) SiO₂; (c) Ni

4 结 论

本文采用全息光刻和 ICP 干法刻蚀技术在 GaAs 衬底上制备出光栅图形。对全息光刻的条件

进行了优化,对以 Ni 作为掩模刻蚀光栅的工艺方案进行设计,采用 lift-off 工艺成功制备出 Ni 掩模。通过以光刻胶、SiO₂、Ni 三种材料作为光栅刻蚀掩模的对比实验可以发现, Ni 掩模可以有效提高光栅

的刻蚀深度及刻蚀质量。实验结果表明,以 Ni 作为掩模获得了槽宽为 300 nm、刻蚀深度为 1454 nm 的光栅样品,其深宽比约为 4.9,在此刻蚀深度下,光栅保持着陡直光滑的侧壁形貌,且具有良好的周期性和均匀性。本文提出的以金属 Ni 作为干法刻蚀硬掩模的方案比较容易地实现了光栅的深刻蚀,还在一定程度上保证了光栅的刻蚀形貌,这为今后光栅制备工艺技术提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Du J Y, Li H, Qu Y, *et al.* Design of distributed Bragg grating in 1064 nm narrow linewidth DBR lasers [C]//2015 International Conference on Optoelectronics and Microelectronics (ICOM), July 16-18, 2015, Changchun, China. New York: IEEE, 2015: 348-350.
- [2] Jia P, Liu X L, Chen Y Y, *et al.* Study of dual-wavelength distributed Bragg reflection semiconductor laser with high order Bragg gratings [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(8): 0802007.
贾鹏, 刘晓莉, 陈泳屹, 等. 双波长高阶光栅分布布拉格反射半导体激光器的研究[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0802007.
- [3] Bickford J R, Cho P S, Farrell M E, *et al.* The investigation of subwavelength grating waveguides for photonic integrated circuit based sensor applications [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2019, 25(3): 8200410.
- [4] Agarwal A J, Kumar M, Jaiswal A K, *et al.* Analysis to compensate dispersion in optical communication link using chirp grating [J]. International Journal of Electronics & Computer Science Engineering, 2013, 2(3): 980-986.
- [5] Golovastikov N V, Bykov D A, Doskolovich L L, *et al.* Spatiotemporal optical pulse transformation by a resonant diffraction grating [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2015, 121(5): 785-792.
- [6] Lü Q, Li W H, Bayanheshig, *et al.* Interferometric precision displacement measurement system based on diffraction grating[J]. Chinese Optics, 2017, 10(1): 39-50.
吕强, 李文昊, 巴音贺希格, 等. 基于衍射光栅的干涉式精密位移测量系统[J]. 中国光学, 2017, 10(1): 39-50.
- [7] Pachnicke S, Zhu J N, Lawin M, *et al.* Tunable WDM-PON system with centralized wavelength control[J]. Journal of Lightwave Technology, 2016, 34(2): 812-818.
- [8] Wagner C, Eiselt M H, Lawin M, *et al.* Impairment analysis of WDM-PON based on low-cost tunable lasers[J]. Journal of Lightwave Technology, 2016, 34(22): 5300-5307.
- [9] Diba A S, Xie F, Gross B, *et al.* Application of a broadly tunable SG-DBR QCL for multi-species trace gas spectroscopy[J]. Optics Express, 2015, 23(21): 27123-27133.
- [10] Spießberger S, Schiemangk M, Wicht A, *et al.* DBR laser diodes emitting near 1064 nm with a narrow intrinsic linewidth of 2 kHz[J]. Applied Physics B, 2011, 104(4): 813-818.
- [11] Chen C, Zhao L J, Qiu J F, *et al.* Dual-wavelength distributed Bragg reflector semiconductor laser based on a composite resonant cavity[J]. Chinese Physics B, 2012, 21(9): 094208.
- [12] Yu L Q, Lu D, Pan B W, *et al.* Widely tunable narrow-linewidth lasers using self-injection DBR lasers [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2015, 27(1): 50-53.
- [13] Hu C, Wang X P, You C, *et al.* Application of high resolution electron beam lithography technology in micro-and nano-fabrication [J]. Electronics and Packaging, 2017, 17(5): 28-32, 36.
胡超, 王兴平, 尤春, 等. 高精度电子束光刻技术在微纳加工中的应用[J]. 电子与封装, 2017, 17(5): 28-32, 36.
- [14] Sreenivasan S V, Willson C G, Schumaker N E, *et al.* Low-cost nanostructure patterning using step and flash imprint lithography [J]. Proceedings of SPIE, 2002, 4608: 187-194.
- [15] Lai N D, Huang Y D, Lin J H, *et al.* Fabrication of periodic nanovein structures by holography lithography technique[J]. Optics Express, 2009, 17(5): 3362-3369.
- [16] Bao S W, Song Q H, Xie C M. The influence of grating shape formation fluctuation on DFB laser diode threshold condition[J]. Optical Review, 2018, 25(3): 330-335.
- [17] Korpjärvi V M, Viheriälä J, Koskinen M, *et al.* High-power temperature-stable GaInNAs distributed Bragg reflector laser emitting at 1180 nm[J]. Optics Letters, 2016, 41(4): 657-660.
- [18] Jin Y, Gao L, Chen J, *et al.* High power surface emitting terahertz laser with hybrid second- and fourth-order Bragg gratings [J]. Nature Communications, 2018, 9: 1407.
- [19] Paoletti R, Codato S, Coriasso C, *et al.* Wavelength stabilized DBR high power diode laser using EBL optical confining grating technology[J]. Proceedings

- of SPIE, 2018, 10514: 105140V.
- [20] Dylewicz R, Patela S, Hogg R A, *et al.* Low-dimensional waveguide grating fabrication in GaN with use of $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ -based inductively coupled plasma dry etching [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(5): 635-639.
- [21] Ye Z, Wang Y, Gao Z Q, *et al.* Preparation of 528 nm periodic hole array based on holographic lithography system[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(8): 0809003.
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.
- [22] Liu D D, Wang Y, Ye Z, *et al.* Grating fabrication of 808 nm distributed feedback semiconductor laser by holographic photolithography[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(2): 0202008.
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.
- [23] Liu K, Ren X M, Huang Y Q, *et al.* Inductively coupled plasma etching of GaAs in Cl_2/Ar , $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ chemistries with photoresist mask [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 776-779.