



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115657181 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 31

(21) 申请号 202211326093.8

(22) 申请日 2022.10.27

(71) 申请人 大连榕树光学有限公司

地址 116000 辽宁省大连市保税区黄海西  
四路215号宜华大厦1104

(72) 发明人 高岩 叶东国 付志江

(74) 专利代理机构 北京神州信德知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11814

专利代理师 朱俊杰

(51) Int. Cl.

G02B 5/18 (2006.01)

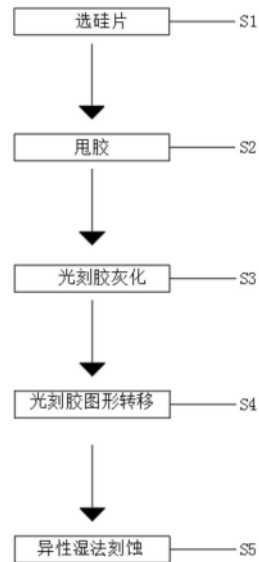
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54) 发明名称

一种闪耀光栅及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本发明涉及光栅生产技术领域,且公开了一种闪耀光栅及其制备方法和应用,S1,选硅片:选取质量较高的硅片进行加工得到硅片,S2,氧化物:通过热氧化技术将S1得到的硅片放置于氧气、水汽或两者的混合气氛中高温(900度以上)加热,使氧气分子或水分子通过热扩散进入到二氧化硅和硅片的界面上,和硅片反应生成二氧化硅,S3,光刻胶灰化:采用光刻胶灰化技术对硅片的光刻胶进行处理,光刻胶图形转移:采用湿法刻蚀图形转移将光刻胶光栅的图形转移到氧化层上本新型方案能够本发明利用氧化层作为硅各向异性刻蚀的掩模,成功制作出接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅,本方法对设备要求不高,步骤相对简单。



1. 一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:包括如下步骤:

S1,选硅片:选取质量较高使用电阻率为 $1-100 \omega \cdot \text{cm}$ 的CZ生长的(100)取向p掺杂硅片为基片;

S2,氧化物:通过热氧化技术将S1得到的硅片放置于氧气、水汽或两者的混合气氛中高温(900度以上)加热,使氧气分子或水分子通过热扩散进入到二氧化硅和硅片的界面上,和硅片反应生成二氧化硅;

S3,光刻胶灰化:采用光刻胶灰化技术对硅片的光刻胶进行处理;

S4,光刻胶图形转移:采用湿法刻蚀图形转移将光刻胶光栅的图形转移到氧化层上;

S5,异性湿法刻蚀:采用异性湿法刻蚀得到闪耀光栅槽形。

2. 根据权利要求1所述的一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:对硅片的加工包括精准切割、硅片抛光、第一次硅片清洗、第一次检测(检测项目包括长度、重量、电阻率、电阻率均匀性、是否具有缺陷、划痕、裂纹、破损)、倒角、第二次清洗、第二次检测(检测倒角半径)、磨片、清洗、化学腐蚀与清洗甩干。

3. 根据权利要求1所述的一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:所述湿法刻蚀图形转移使用BHF溶液的配方6份40%的氟化铵水溶液比(体积比)1份49%氢氟酸,浸泡8-12S,在室温22度下BHF溶液对 $\text{SiO}_2$ 的刻蚀速率为 $120\text{nm}/\text{min}$ ,根据氧化层的厚度确定刻蚀所需的时间,判断氧化层是不是被刻蚀。

4. 根据权利要求1所述的一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:所述光刻胶灰化方法为采用等离子清洗机上进行,通过处于高速运动状态的电子,处于激活状态的中性原子、分子、原子团(自由基),离子化的原子、分子,未反应的分子、原子等对基片的光刻胶进行处理,以避免对基片的刻蚀,工作气压 $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ,时间20min,灰化前后光刻胶的槽形横向(占宽比)变化和纵向变化分别用光学显微镜和扫描电子显微镜观察。

5. 根据权利要求1所述的一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:所述硅片在进行热氧化之前需要对硅片进行很好的清洗以去除表面的污染物,如果清洗没有很好的进行,硅片表面会留下杂质和水迹,这样会形成氧化层表面的黑点。

6. 根据权利要求1所述的一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:所述异性湿法刻蚀的方法为:各向异性蚀刻在 $60^\circ\text{C}$ 下在纯的和添加不同浓度(10、20和25重量%的TMAH)的NC-200TMAH中进行,表面活性剂的添加浓度为所得蚀刻剂总体积的0.1%(0.1%v/v)。

7. 根据权利要求1所述的一种闪耀光栅及其制备方法和应用,其特征在于:所述S5步骤异性湿法刻蚀前,需要将晶片浸入5%的氢氟酸溶液中,以确保硅表面上不会留下天然氧化物,这一步之后是在去离子水中彻底冲洗,由聚四氟乙烯制成的圆形容用于蚀刻实验,它装有回流冷凝器,以保持蚀刻浓度,各向异性蚀刻在 $60^\circ\text{C}$ 下在纯的和添加不同浓度(10、20和25重量%的TMAH)的NC-200TMAH中进行,表面活性剂的添加浓度为所得蚀刻剂总体积的0.1%(0.1%v/v)。

## 一种闪耀光栅及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于光栅生产技术领域,具体为一种闪耀光栅及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 光栅刻划成锯齿形的线槽断面时,光栅的光能量便集中在预定的方向上,即某一光谱级上,从这个方向探测时,光谱的强度最大,这种现象称为闪耀,这种光栅称为闪耀光栅,在这样刻成的闪耀光栅中,起衍射作用的槽面是个光滑的平面,它与光栅的表面一夹角,称为闪耀角最大光强度所对应的波长,称为闪耀波长,通过闪耀角的设计,可以使光栅适用于某一特定波段的某一级光谱。

[0003] 现有的闪耀光栅大多采用沉积金属层然后采用干法刻蚀技术的方法进行刻蚀,产出的光栅线条较粗,对于机器要求较高,步骤较为麻烦,为此,我们提出一种闪耀光栅及其制备方法和应用。

### 发明内容

[0004] 针对上述情况,为克服现有技术的缺陷,本发明提供一种闪耀光栅及其制备方法和应用,有效的解决了现有的闪耀光栅大多采用沉积金属层然后采用干法刻蚀技术的方法进行刻蚀,产出的光栅线条较粗,对于机器要求较高,步骤较为麻烦的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种闪耀光栅及其制备方法和应用,包括如下步骤:

[0006] S1,选硅片:选取质量较高使用电阻率为 $1-100 \omega \cdot \text{cm}$ 的CZ生长的(100)取向p掺杂硅片为基片;

[0007] S2,氧化物:通过热氧化技术将S1得到的硅片放置于氧气、水汽或两者的混合气氛中高温(900度以上)加热,使氧气分子或水分子通过热扩散进入到二氧化硅和硅片的界面上,和硅片反应生成二氧化硅;

[0008] S3,光刻胶灰化:采用光刻胶灰化技术对硅片的光刻胶进行处理;

[0009] S4,光刻胶图形转移:采用湿法刻蚀图形转移将光刻胶光栅的图形转移到氧化层上;

[0010] S5,异性湿法刻蚀:采用异性湿法刻蚀得到闪耀光栅槽形。

[0011] 优选的,对硅片的加工包括精准切割、硅片抛光、第一次硅片清洗、第一次检测(检测项目包括长度、重量、电阻率、电阻率均匀性、是否具有缺陷、划痕、裂纹、破损)、倒角、第二次清洗、第二次检测(检测倒角半径)、磨片、清洗、化学腐蚀与清洗甩干。

[0012] 优选的,所述湿法刻蚀图形转移使用BHF溶液的配方6份40%的氟化铵水溶液比(体积比)1份49%氢氟酸,浸泡8-12S,在室温22度下BHF溶液对 $\text{SiO}_2$ 的刻蚀速率为 $120\text{nm}/\text{min}$ ,根据氧化层的厚度确定刻蚀所需的时间,判断氧化层是不是被刻蚀。

[0013] 优选的,所述光刻胶灰化方法为采用等离子清洗机上进行,通过处于高速运动状态的电子,处于激活状态的中性原子、分子、原子团(自由基),离子化的原子、分子,未反应

的分子、原子等对基片的光刻胶进行处理,以避免对基片的刻蚀,工作气压 $2 \times 10^{-2}$ Pa,时间20min,灰化前后光刻胶的槽形横向(占宽比)变化和纵向变化分别用光学显微镜和扫描电子显微镜观察。

[0014] 优选的,所述硅片在进行热氧化之前需要对硅片进行很好的清洗以去除表面的污染物,如果清洗没有很好的进行,硅片表面会留下杂质和水迹,这样会形成氧化层表面的黑点。

[0015] 优选的,所述异性湿法刻蚀的方法为:各向异性蚀刻在60℃下在纯的和添加不同浓度(10、20和25重量%的TMAH)的NC-200TMAH中进行,表面活性剂的添加浓度为所得蚀刻剂总体积的0.1% (0.1%v/v)。

[0016] 所述S5步骤异性湿法刻蚀前,需要将晶片浸入5%的氢氟酸溶液中,以确保硅表面上不会留下天然氧化物,这一步之后是在去离子水中彻底冲洗,由聚四氟乙烯制成的圆形容用于蚀刻实验,它装有回流冷凝器,以保持蚀刻浓度,各向异性蚀刻在60℃下在纯的和添加不同浓度(10、20和25重量%的TMAH)的NC-200TMAH中进行,表面活性剂的添加浓度为所得蚀刻剂总体积的0.1% (0.1%v/v)。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0018] 1、本发明利用氧化层作为硅各向异性刻蚀的掩模,成功制作出接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅,其闪耀角为5度,线密度为1200线/毫米,闪耀面的均方根粗糙度约为0.2nm,其闪耀波长应该在140nm左右,本方法对设备要求不高,步骤相对简单,对于制作真空紫外波段或者极紫外和软X射线波段的闪耀光栅而言,天然氧化膜作为湿法刻蚀掩模的方法容易制作出具有较高槽形效率和光滑闪耀面的闪耀光栅;

[0019] 2、本发明生产的光栅经过AFM测得实际光栅的精确光栅轮廓,利用PC-Grate2000 (MLT) 计算了光栅样品S27的-1衍射级次的绝对效率和槽形效率,计算的绝对效率与实测数据吻合良好,在135nm波长处测得的绝对效率为53.7%,其相应的槽形效率为83.2%。

## 附图说明

[0020] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。

[0021] 在附图中:

[0022] 图1为本发明生产流程图。

## 具体实施方式

[0023] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例;基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 请参阅图1,一种闪耀光栅及其制备方法和应用,包括如下步骤:

[0025] S1,选硅片:选取质量较高使用电阻率为1-100  $\omega \cdot \text{cm}$ 的CZ生长的(100)取向p掺杂硅片为基片;

[0026] S2,氧化物:通过热氧化技术将S1得到的硅片放置于氧气、水汽或两者的混合气氛

中高温(900度以上)加热,使氧气分子或水分子通过热扩散进入到二氧化硅和硅片的界面上,和硅片反应生成二氧化硅;

[0027] S3,光刻胶灰化:采用光刻胶灰化技术对硅片的光刻胶进行处理;

[0028] S4,光刻胶图形转移:采用湿法刻蚀图形转移将光刻胶光栅的图形转移到氧化层上;

[0029] S5,异性湿法刻蚀:采用异性湿法刻蚀得到闪耀光栅槽形。

[0030] 优选的,对硅片的加工包括精准切割、硅片抛光、第一次硅片清洗、第一次检测(检测项目包括长度、重量、电阻率、电阻率均匀性、是否具有缺陷、划痕、裂纹、破损)、倒角、第二次清洗、第二次检测(检测倒角半径)、磨片、清洗、化学腐蚀与清洗甩干。

[0031] 优选的,所述湿法刻蚀图形转移使用BHF溶液的配方6份40%的氟化铵水溶液比(体积比)1份49%氢氟酸,浸泡8-12S,在室温22度下BHF溶液对SiO<sub>2</sub>的刻蚀速率为120nm/min,根据氧化层的厚度确定刻蚀所需的时间,判断氧化层是不是被刻蚀。

[0032] 优选的,所述光刻胶灰化方法为采用等离子清洗机上进行,通过处于高速运动状态的电子,处于激活状态的中性原子、分子、原子团(自由基),离子化的原子、分子,未反应的分子、原子等对基片的光刻胶进行处理,以避免对基片的刻蚀,工作气压 $2 \times 10^{-2}$ Pa,时间20min,灰化前后光刻胶的槽形横向(占宽比)变化和纵向变化分别用光学显微镜和扫描电子显微镜观察。

[0033] 优选的,所述硅片在进行热氧化之前需要对硅片进行很好的清洗以去除表面的污染物,如果清洗没有很好的进行,硅片表面会留下杂质和水迹,这样会形成氧化层表面的黑点。

[0034] 优选的,所述异性湿法刻蚀的方法为:各向异性蚀刻在60℃下在纯的和添加不同浓度(10、20和25重量%的TMAH)的NC-200TMAH中进行,表面活性剂的添加浓度为所得蚀刻剂总体积的0.1%(0.1%v/v)。

[0035] 所述S5步骤异性湿法刻蚀前,需要将晶片浸入5%的氢氟酸溶液中,以确保硅表面上不会留下天然氧化物,这一步之后是在去离子水中彻底冲洗,由聚四氟乙烯制成的圆形容用于蚀刻实验,它装有回流冷凝器,以保持蚀刻浓度,各向异性蚀刻在60℃下在纯的和添加不同浓度(10、20和25重量%的TMAH)的NC-200TMAH中进行,表面活性剂的添加浓度为所得蚀刻剂总体积的0.1%(0.1%v/v)。

[0036] 一般通过热氧化法生长的二氧化硅层的致密程度都比较高,干氧法生长的二氧化硅的密度在2.24-2.27g/cm<sup>3</sup>之间,湿氧法生长的二氧化硅的密度在2.18-2.21g/cm<sup>3</sup>之间,水汽法生长的二氧化硅的密度在2.00-2.20g/cm<sup>3</sup>之间,如果要生长较薄的二氧化硅层,通常采用氧化速率较慢的干氧法,而较厚的二氧化硅薄膜以湿氧法或水汽法为主,这两种方法的氧化速率要比干氧法的氧化速率快得多,是因为水分子或硅烷醇在氧化层中的扩散速率要远大于氧原子在其中的扩散速率

[0037] 光刻胶灰化技术就是用氧反应离子刻蚀对光刻胶进行处理,其机理是因光刻胶是由C、H、O等元素组成的具有感光性的高分子聚合物,用氧等离子体对它刻蚀时,氧等离子体与光刻胶发生化学反应生成气体挥发物并被真空泵抽走,结果使得光刻胶不断被刻蚀,而且在氧等离子体气氛中突出部分的刻蚀速率相对较大,所以光刻胶线条边缘的小缺陷和线条之间的残余光刻胶可以被顺利地去除,而使线条趋于平滑,光栅槽底干净,另外由于对光

刻胶的刻蚀基本上各向同性的,光刻胶线条在减薄的同时其侧向也被刻蚀。

[0038] 使用湿法刻蚀时需要严格控制进行湿法刻蚀的条件,比如温度,搅拌方式等,达到对湿法刻蚀的速率的精确把握,通过光刻胶灰化技术可以对光刻胶进行各向同性刻蚀,在解决光刻胶线条之间的残余光刻胶问题的基础上,可能获得小占宽比的高质量的光刻胶掩模,并且二氧化硅掩模层的厚度越小越好,考虑到硅片的表面本身就有一层天然的氧化层,厚度约为1-2nm,所以氧化层具有作为硅湿法刻蚀掩模的可能性。

[0039] 湿法刻蚀进行光刻胶图形的转移时,利用的是化学腐蚀的各向同性。由于湿法刻蚀对加工材料可能具有的极高的选择比(比如氢氟酸对二氧化硅和硅片),刻蚀可以在掩模材料和被加工材料的界面上精确的停止,这是湿法刻蚀相比干法刻何最大的优势。

[0040] 干法刻蚀是用等离子体进行薄膜刻蚀的技术。当气体以等离子体形式存在时,它具备两个特点:一方面等离子体中的这些气体化学活性比常态下时要强很多,根据被刻蚀材料的不同,选择合适的气体,就可以更快地与材料进行反应,实现刻蚀去除的目的;另一方面,还可以利用电场对等离子体进行引导和加速,使其具备一定能量,当其轰击被刻蚀物的表面时,会将刻蚀物材料的原子击出,从而达到利用物理上的能量转移来实现刻蚀的目的。因此,干法刻蚀是晶圆片表面物理和化学两种过程平衡的结果。

[0041] 本发明利用氧化层作为硅各向异性刻蚀的掩模,成功制作出接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅,其闪耀角为5度,线密度为1200线/毫米,闪耀面的均方根粗糙度约为0.2nm,其闪耀波长应该在140nm左右,本方法对设备要求不高,步骤相对简单,对于制作真空紫外波段或者极紫外和软X射线波段的闪耀光栅而言,天然氧化膜作为湿法刻蚀掩模的方法容易制作出具有较高槽形效率和光滑闪耀面的闪耀光栅。

[0042] 干法刻蚀的刻蚀剂是等离子体,是利用等离子体和表面薄膜反应,形成挥发性物质,或直接轰击薄膜表面使之被刻蚀的工艺。

[0043] 特点:能实现各向异性刻蚀,从而保证细小图形转移后的保真性。

[0044] 缺点:造价高。

[0045] 湿法刻蚀是通过化学刻蚀液和被刻蚀物质之间的化学反应将被刻蚀物质剥离下来的方法。大多数湿法刻蚀是不容易控制的各向同性刻蚀。

[0046] 特点:适应性强,表面均匀性好、对硅片损伤少,几乎适用于所有的金属、玻璃、塑料等材料。

[0047] 通过AFM测得实际光栅的精确光栅轮廓,利用PC-Grate2000 (MLT) 计算了光栅样品S27的-1衍射级次的绝对效率和槽形效率,计算的绝对效率与实测数据吻合良好,在135nm波长处测得的绝对效率为53.7%,其相应的槽形效率为83.2%。

[0048] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序,而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内

部的连通,对于本领域的普通技术人员而言,可以通过具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0049] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

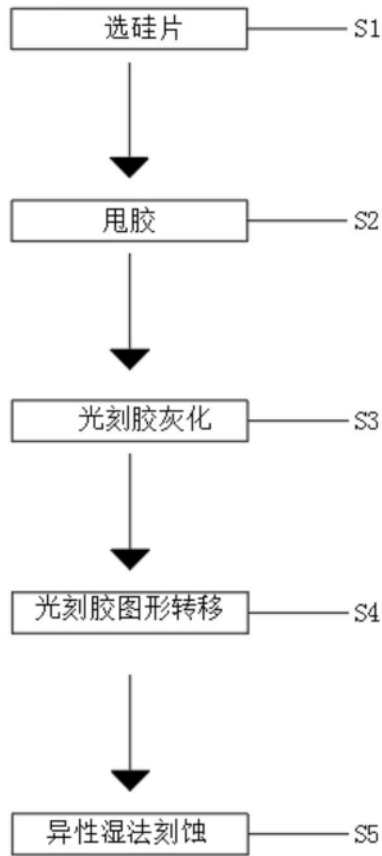


图1