



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110347014 A

(43)申请公布日 2019.10.18

(21)申请号 201910639978.5

(22)申请日 2019.07.16

(71)申请人 哈尔滨工业大学(深圳)

地址 518000 广东省深圳市南山区桃源街  
道深圳大学城哈尔滨工业大学校区

(72)发明人 宋清海 王雨杰 代振兴 肖淑敏

(74)专利代理机构 深圳市添源知识产权代理事  
务所(普通合伙) 44451

代理人 罗志伟

(51)Int.Cl.

G03F 7/00(2006.01)

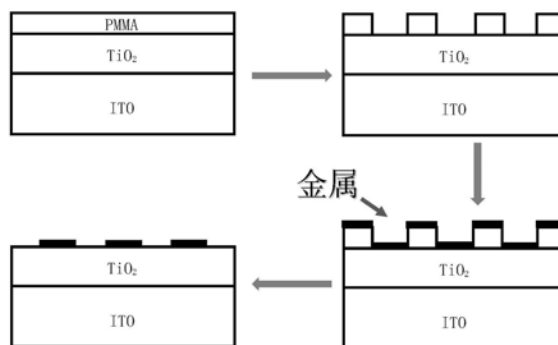
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工  
艺

(57)摘要

本发明属于光电探测器件制备技术领域,具  
体涉及一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀  
工艺,所述工艺包括:在ITO玻璃片上镀上一定厚  
度的二氧化钛,然后在二氧化钛上用均匀旋涂一  
层PMMA光刻胶;然后通过电子束使得PMMA会发  
生变性,固化去除,然后在PMMA的地方镀上一层  
金属掩膜;再对二氧化钛和金属掩膜采用不同的  
刻蚀速率进行垂直刻蚀,得到高纵宽比的二氧化  
钛。该工艺具有侧壁近似垂直;选择比高;能加工  
纵宽比很大的结构;加工方便等优势。



1. 一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,其特征在于,包括以下制备步骤:

(1) 在ITO玻璃片上镀上一定厚度的二氧化钛,然后在二氧化钛上用均匀旋涂一层PMMA光刻胶;

(2) 利用电子束直写工艺,将高能量的电子束轰击样品表面的PMMA,然后电子束按着设定好的图案的反结构进行扫描,扫描过后PMMA会发生变性,固化,再通过显影液把没有变性固化的PMMA去掉,没有固化的PMMA地方露出了下面的二氧化钛;在所得的样片表面镀上一层金属,再用剥离液去掉样片上已经固化的PMMA,没有PMMA的地方上面就有金属掩膜,原来有PMMA的地方会空出来;

(3) 对二氧化钛和金属掩膜采用不同的刻蚀速率进行垂直刻蚀,得到高纵宽比的二氧化钛。

2. 根据权利要求1所述的一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,其特征在于,所述步骤(1)包括:在13nm的ITO玻璃片上镀上了800nm厚的二氧化钛;PMMA光刻胶的厚度在120nm。

3. 根据权利要求2所述的一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,其特征在于,采用是Syskey真空镀膜机进行二氧化钛的电子束蒸镀,镀率为0.6A/s。

4. 根据权利要求1所述的一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,其特征在于,所述步骤(2)包括:在所得的样片表面镀上一层金属,优选镀上铝,铬等金属;优选20-30nm厚度,便于镀完金属后要剥离。

5. 根据权利要求1所述的一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,其特征在于,所述步骤(3)包括:对二氧化钛的刻蚀速率是10nm/min,对金属掩膜的刻蚀速率是0.095nm/min。

6. 根据权利要求1所述的一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,其特征在于,所述步骤(3)包括:所述刻蚀过程保持侧壁垂直或者近似垂直,即在87-90度之间。

7. 一种高纵宽比二氧化钛,其特征在于,所述高纵宽比二氧化钛通过权利要求1-6任一项所述的制备工艺制备得到。

## 一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于光电探测器件制备技术领域,具体涉及一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺。

### 背景技术

[0002] 二氧化钛有着诸多优点,高强度,高比热,高吸波性,高扩散性,以及低成本,催化活性高,化学性质稳定,热稳定性强,安全无毒等。

[0003] 二氧化钛是一种新型的光学材料,具有较大的间接带隙(3.1eV),具有较高的折射率(>2.2),大的光学非线性,负的热光系数,使其成为未来集成光学生物传感器、量子光学、全光开关应用的诱人候选对象,以及温度稳定集成光学器件的关键元件。要在集成光子电路中实现这些可能性,需要能够创建低损耗的TiO<sub>2</sub>波导和高品质因子(Qfactor)谐振器。

[0004] 另外,二氧化钛在光学超表面和超透镜上,有着极大的前景。通过改变其基本结构单元的形状与尺寸能够在亚波长尺寸下实现对光的调控,理论上能够改变光的振幅、相位、偏振以及色散。超表面能够在可见光,红外,太赫兹和微波频率等波段下工作。在表面等离子激元耦合器,偏振转换器,平面透镜,聚焦镜,波片,全息图和光子自旋控制器等各种光学器件的应用显示了前景和潜力,但仍有一些方面需要改善和提升。

[0005] 目前,二氧化钛做成的超透镜已经逐渐实现商业化,但现在制备二氧化钛超透镜的技术方向上已经到了瓶颈之处。要像提高超透镜的效率和消色差,就必须将二氧化钛的基本单元结构做到比较高的高度。但是目前的技术,只能做到600nm的高度,这对于提高超透镜的效率和达到消色差的目的造成了很大的障碍。

[0006] 将二氧化钛做成想要的结构图案,都要结合光刻的方法,将光刻胶的图案转移到二氧化钛上。在这个转移的过程中,目前主要用到三种技术:剥离,原子层沉积和刻蚀。

[0007] 剥离工艺,是要先在基底上用光刻胶做好反结构,然后在这个反结构上镀一层二氧化钛,最后把光刻胶去掉,这样就得到了想要的二氧化钛结构。这种方法得到的二氧化钛结构,会受到光刻胶很大的影响。用剥离工艺做出来的二氧化钛的高度和光刻胶的厚度有很大高度,镀在反结构上的二氧化钛,厚度要比光刻胶小,一般是要小于光刻胶厚度的一半,否则剥离不开。这样就导致二氧化钛的高度有了限制,其高度取决于光刻胶的高度。但是,很多二氧化钛的超表面和超透镜的结构需要很大的高度,这就使得光刻胶要厚,但是光刻胶厚的话一些精细的结构就无法光刻。而且,这种工艺做出来的二氧化钛,单个单元结构的垂直度无法保证,截面一般是梯形或倒梯形。这样就导致很多光学现象的效率受到很大的影响,达不到想要的要求。

[0008] 原子层沉积技术被广泛的应用于诸多领域,是一种有序的,表面自饱和反应的化学气相沉积薄膜的方法,可以将物质以单个原子形式一层一层的镀在基底表面。这种工艺做出来的二氧化钛均匀,规整,而且它非常的可控。在制作结构的时候,可以将二氧化钛在很细小的结构地方均匀沉积。用原子层沉积工艺制作二氧化钛结构的过程和剥离法有很

大的相似之处,都是在光刻完的胶结构上进行处理,这样也是会有一个同样的问题,二氧化钛的高度受到了很大的限制。目前原子层沉积能做的最大高度是600nm,纵宽比 约为1:6。

[0009] 刻蚀技术制备二氧化钛结构,与前两种方法有着本质的区别。这种方法是先在基底 上镀一层二氧化钛膜,然后在膜上进行光刻,最后以光刻的图案为掩膜进行刻蚀。这样做出来的二氧化钛理论上可以达到很大的高度,很大的纵宽比结构。

[0010] 为了能够实现很好的光学性质,更好的通过改变二氧化钛基本结构单元的形状与尺 寸而实现在亚波长尺寸下实现对光的调控,就需要有高纵宽比的二氧化钛结构。而在这三种二氧化钛的加工工艺当中,刻蚀法是最有可能达到这个要求的。

[0011] 例如,现有技术CN105336585A提供了一种刻蚀方法和互连结构的形成方法。刻蚀方法包括:在提供半导体衬底上形成介质层后,在介质层上形成硬掩模,硬掩模的材料 为二氧化钛;以硬掩模为掩模刻蚀介质层,在介质层内形成通孔;之后,在通孔内填充 满金属材料,形成金属插塞。

[0012] 再如现有技术CN1468383A提供了光散射/反射基板用感光性树脂组合物、光散射/反射基板、及其制造方法,其中,光散射/反射基板(1)包含钠钙硅酸盐制玻璃基板(2)、在玻璃基板(2)上形成的凹凸形状的光散射膜(3)、沿光散射膜(3)的凹凸形状成膜 的反射膜(4)。

[0013] 但是,目前二氧化钛刻蚀技术有很大的问题,还不足已制备出高纵宽比的结构。主要问题如下:

[0014] 1、二氧化钛单元结构的侧壁倾角太小。目前二氧化钛结构的侧壁倾角是小于75度的,理想状态是90度。倾角小于75度,不仅会影响光的效率,还会使相临单元结构之 间不能完全地分开。这样,会使一个阵列的单元结构完全连在一起,无法分开。即使高 度达到了要求,结构的精细度也会有很大的限制,最小线宽达不到要求。

[0015] 2、会有不同程度的钻刻现象出现。钻刻,是指掩模之下的侧向刻蚀。气体干法刻蚀过程中会有横向刻蚀的过程,这个过程会对掩膜之下的二氧化钛进行作用,这样,会使 得二氧化钛结构比掩膜的尺寸小,致使图像失真。如果纵宽比较大,还会使得二氧化 钛单元结构坍塌断裂。

[0016] 3、刻蚀选择比太低。选择比是指在同一刻蚀条件下,一种材料和另一种刻蚀速率的 比值,即二氧化钛和其掩膜的刻蚀速率比。在刻蚀工艺中,常用被刻蚀材料和掩膜材料的刻蚀速率比值来表示掩膜层的抗刻蚀能力。在目前的二氧化钛刻蚀工艺中,选择比都 比较小,即便是用金属做硬掩膜,选择比最大也只是8:1。要想刻蚀厚的二氧化钛,就必 须要增加掩膜的厚度,但是对于超表面和超透镜结构,二氧化钛单元结构之间的距离又 使得做不出厚的掩膜。这样对于高度大的二氧化钛结构,即刻蚀深度大的结构,根本达 不到要求,做不出高纵宽比的结构。

[0017] 为了能够得到高纵宽比的二氧化钛结构,实现对光更好的调控,就必须要对二氧化 钛结构的制备工艺进行调试和优化。

## 发明内容

[0018] 针对目前制备二氧化钛工艺的问题,对比剥离,原子层沉积和刻蚀三种加工工艺,

对其刻蚀工艺进行优化,开发出一种新型的二氧化钛刻蚀工艺,具有大于50:1的高选择比,侧壁倾角接近90度,且几乎无钻刻现象,已经成功地加工出了纵宽比为40:1以上的二氧化钛结构。

[0019] 所得到的二氧化钛具有优异的纵宽比,可以广泛应用于超表面,超透镜,全息成像,波导以及光电探测等领域,具体应用于波片,透镜,全息结构,波导,片上谐振器等光电探测器件。

[0020] 本发明通过以下技术方案来实现:

[0021] 一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,包括以下制备步骤:

[0022] (1) 在ITO玻璃片上镀上一定厚度的二氧化钛,然后在二氧化钛上用均匀旋涂一层PMMA光刻胶;

[0023] (2) 利用电子束直写工艺,将高能量的电子束轰击样品表面的PMMA,然后电子束按着设定好的图案的反结构进行扫描,扫描过后PMMA会发生变性,固化,再通过显影液把没有变性固化的PMMA去掉,没有固化的PMMA地方露出了下面的二氧化钛;在所得的样片表面镀上一层金属,再用剥离液去掉样片上已经固化的PMMA,没有PMMA的地方上面就有金属掩膜,原来有PMMA的地方会空出来;

[0024] (3) 对二氧化钛和金属掩膜采用不同的刻蚀速率进行垂直刻蚀,得到高纵宽比的二氧化钛。

[0025] 在刻蚀过程中首先要解决选择比的问题,如果选择比不够,那么刻蚀深度就达不到要求。选择比通常用被刻蚀材料和掩膜材料的刻蚀速率比值来表示掩膜层的抗刻蚀能力。如图1选择比示意图所示,在一定的时间内,基片和掩膜被刻蚀掉的材料厚度分别为 $\Delta h_1$ 和 $\Delta h_2$ ,则选择比 $S = \Delta h_1 / \Delta h_2$ 。选择比越高,说明在刻蚀过程中,掩膜层消耗的越少,越有利于做深刻蚀。如图1所示。

[0026] 在相同的时间里,样品和掩膜的刻蚀深度取决于它们各自不同的刻蚀速率。因此,刻蚀二氧化钛速率远大于刻蚀其掩膜速率才能达到所需要的要求。所以,除了对刻蚀条件的优化外,对掩膜材料的选择也是一个很重要的因素。样品表面做图案一般用的是光刻胶,但是直接用光刻胶来做掩膜,选择比太低,必须用掩膜转移法,将想要的图案转移到另一种材料上。前述工艺方案有效的克服了选择比低的问题。

[0027] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤(1)优选包括:在13nm的ITO玻璃片上镀上了800nm厚的二氧化钛。采用是Syskey真空镀膜机进行二氧化钛的电子束蒸镀,镀率为0.6 A/s,其中,采用此镀率镀出来的氧化钛,折射率符合要求。优选PMMA光刻胶的厚度在120nm。

[0028] 本发明中,ITO玻璃片是用来做基底的,这种材料既透光又导电,方便EBL操作,做成样品后又方便测量光谱。在ITO表面镀上800nm厚的二氧化钛膜,然后在膜上匀光刻胶,进行图案光刻。要做到几十纳米的结构,光刻胶的厚度要尽可能的薄,在目前的胶中,可以将厚度控制在120nm的PMMA光刻胶是一种最经济的选择。

[0029] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤(2)优选包括:

[0030] 高能量的电子束轰击样品表面的PMMA,用来制备待刻蚀的样品。先用光刻胶做出几十纳米尺寸的反结构,然后再进行掩膜转移。在所得的样片表面镀上一层金属,优选镀上铝,铬等金属;优选20-30nm厚度,便于镀完金属后要剥离。剥离后便完成了掩膜转移。

[0031] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤(3)优选包括:对二氧化钛的刻蚀速率是10nm/min,对金属掩膜的刻蚀速率是0.095nm/min。

[0032] 所述刻蚀过程优选保持侧壁垂直或者近似垂直,即在87-90度之间。

[0033] 目前传统二氧化钛的刻蚀倾角是小于75度的,整体轮廓呈一个台型,这样如果两个单元结构之间的距离比较小,这个间距就会随着刻蚀深度的增加分不开。而且,这个倾角会降低光的效率。采用前述刻蚀工艺,对于线宽比较小的结构来说,可以优选避免样品结构的坍塌和断裂。

[0034] 本发明该工艺相对于现有技术的优势如下:

[0035] 1. 侧壁近似垂直。侧壁角度在87-90度之间,

[0036] 2. 选择比高。本工艺的选择比达到了105,这样用很薄的掩膜就可以刻到很深的尺寸,薄的掩膜又可以做出线宽很小的结构,有利于加工小线宽的高纵宽比二氧化钛结构。

[0037] 3. 能加工纵宽比很大的结构。

[0038] 4. 加工方便。

[0039] 5. 有了这种二氧化钛刻蚀工艺,超表面,超透镜,全息,波导等各项领域实现了一次革命性的突破,将会有重大的发展。

## 附图说明

[0040] 图1,选择比示意图。

[0041] 图2,掩膜转移示意图。

[0042] 图3,单元结构侧壁倾角SEM图。

[0043] 图4,不同线宽结构的光栅SEM图,其中,(4a) 100um线宽光栅;(4b) 200nm线宽光栅。

[0044] 图5,小线宽光栅结构,其中,(5a)是线宽200nm左右的二氧化钛光栅,(5b)是线宽100nm的二氧化钛光栅。

[0045] 图6超透镜结构局部SEM图,其中,(6a)结构俯视图;(6b)结构侧视图。

[0046] 图7超透镜结构细节SEM图,其中,(7a)和(7b)分别为不同位置的超透镜单元结构的特写图。

## 具体实施方式

[0047] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但发明的实施方式不限于此。

[0048] 实施例1

[0049] 一种制备高纵宽比二氧化钛的垂直刻蚀工艺,

[0050] (1)在13nm的ITO玻璃片上镀上了800nm厚的二氧化钛。采用是Syskey真空镀膜机进行二氧化钛的电子束蒸镀,镀率为0.6 A/s。在二氧化钛上用均匀旋涂一层PMMA光刻胶(厚度在120nm左右)。

[0051] (2)利用电子束直写工艺,将高能量的电子束轰击样品表面的PMMA,然后电子束按着设定好的图案的反结构进行扫描,扫描过后PMMA会发生变性,固化。在通过显影液就可以把没有变性固化的PMMA去掉,没有固化的PMMA地方露出了下面的二氧化钛。将这个样片

表面镀上一层金属,再用剥离液去掉样片上已经固化的PMMA,这样,没有PMMA的地方上面就有金属掩膜,原来有PMMA的地方会空出来,将想要的图案转移到金属掩膜上面。示意图如图2所示。

[0052] (3)对二氧化钛的刻蚀速率是10nm/min,对金属掩膜的刻蚀速率是0.095nm/min,经过计算,它的选择比理论上达到了105,这个选择比完全适用于高纵宽的二氧化钛结构的刻蚀。即要刻蚀1000nm的二氧化钛,只需金属掩膜的厚度大于9.5nm就行。刻蚀过程尽量保持侧壁垂直或者近似垂直,即在87-90度之间。本工艺已经将这个倾角调整到了近似垂直的程度,如图3所示。

[0053] 对比实验1

[0054] 如图4所示,(a)图是线宽100um的光栅结构,(b)图则是线宽为200nm的光栅结构,钻刻对两种线宽的影响差别很大。从上图可以看出,钻刻对小线宽的结构有很大的影响,因此,必须要减弱甚至近乎消除钻刻现象。

[0055] 然而,采用实施例1的工艺已经几乎消除了这种钻刻现象,对小线宽(100nm左右)的结构几乎没有太大的影响,如图5所示:5(a)是线宽200nm左右的二氧化钛光栅,5(b)是线宽100nm的二氧化钛光栅。从中可以看出,这种线宽的结构已经成功的消除了钻刻的影响,即便是高度再大,也不会出现单元结构坍塌和断裂的现象。

[0056] 实施例1技术方案成功地做出了长宽在40nm-100nm,高度为800nm的单元结构阵列的超透镜,完美地达到了二氧化钛超透镜的各项预期指标,如图6所示。其中,(6a)结构俯视图;(6b)结构侧视图。

[0057] 该工艺的侧壁倾角几乎达到了90度,以至于达到了800nm的高度依然不倒。具体细节如超透镜结构细节SEM图7所示,其中,7(a)和7(b)是宽70nm,长130nm-170nm,高800nm的单个氧化钛结构,从中可以看出,刻蚀的侧壁几乎是90度,反应了工艺的稳定性和可靠性。

[0058] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

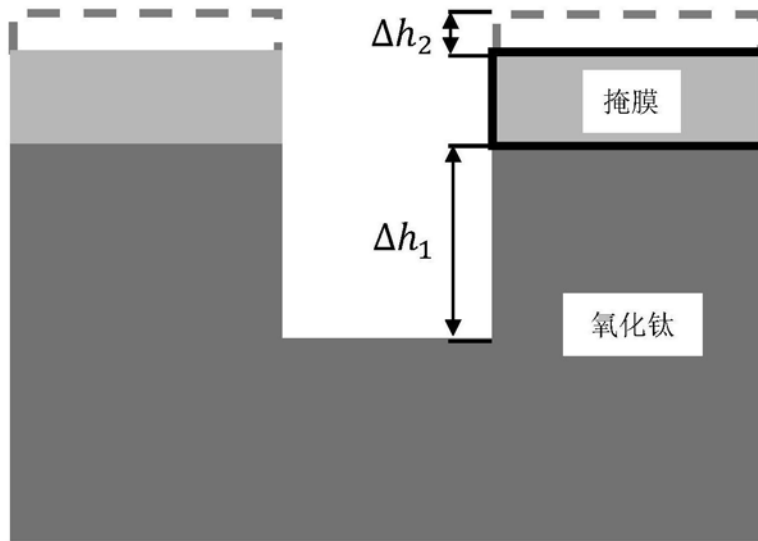


图1

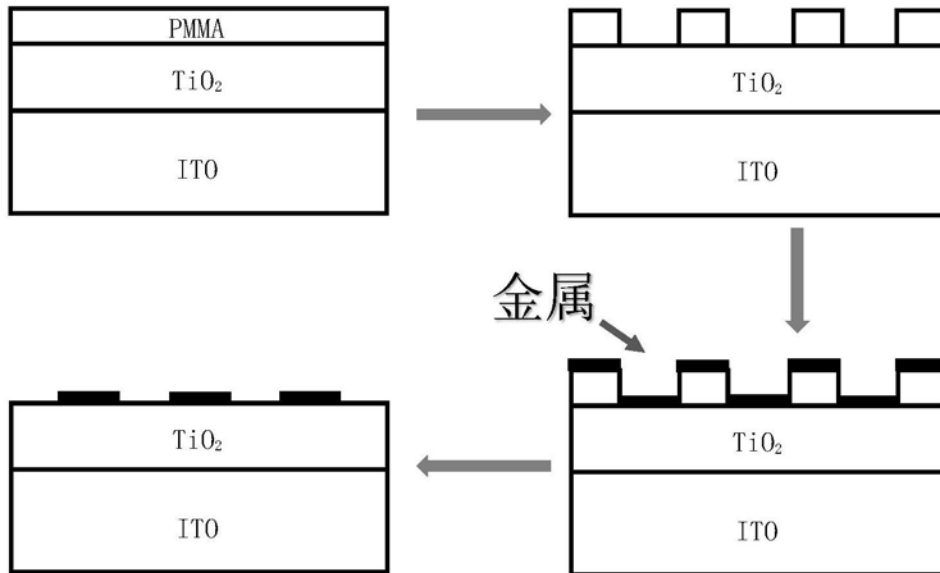


图2



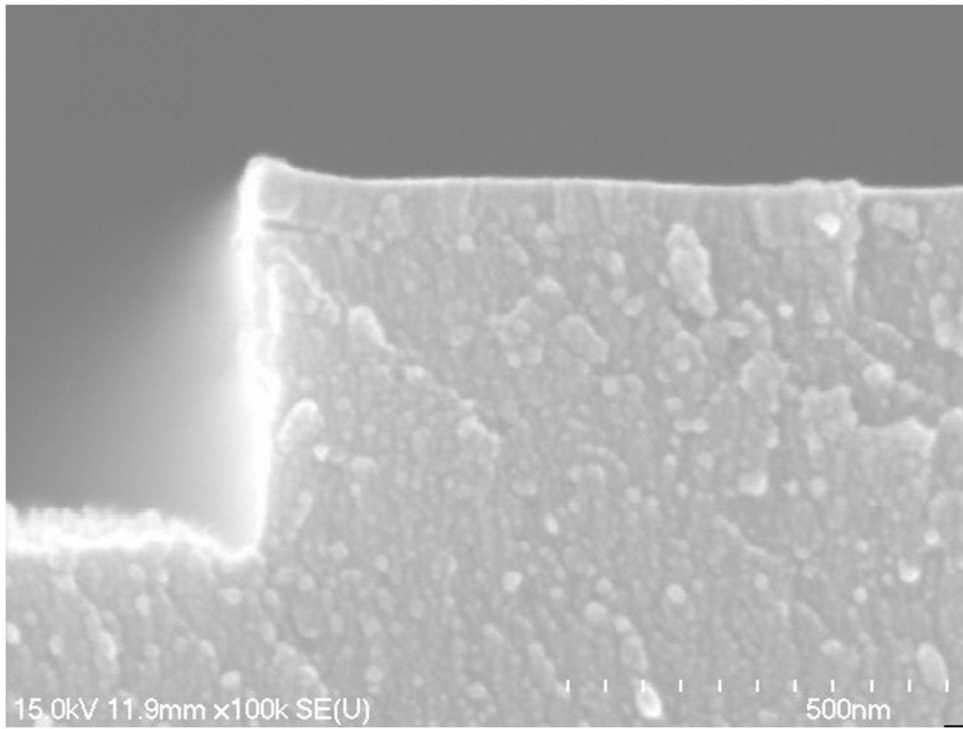
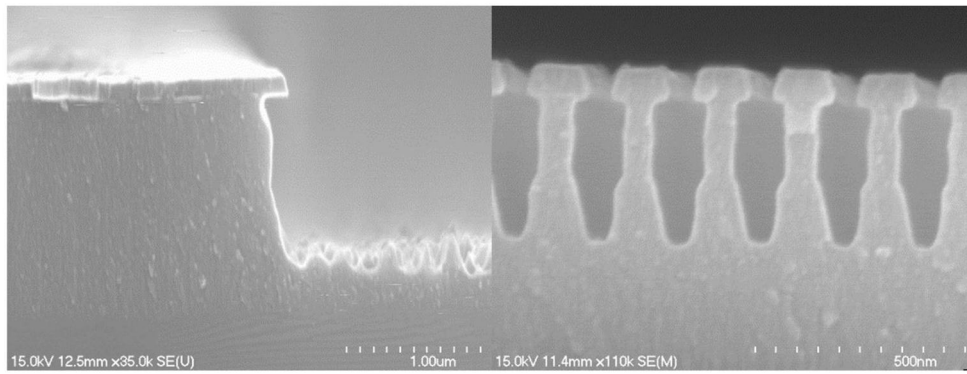


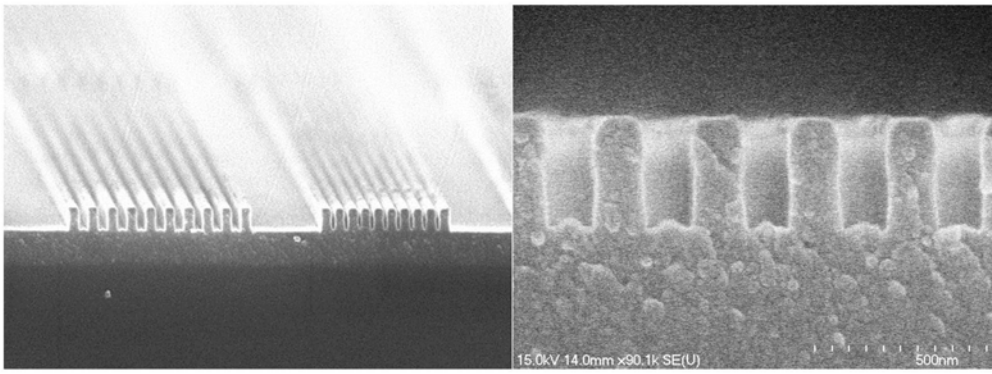
图3



(4a)

(4b)

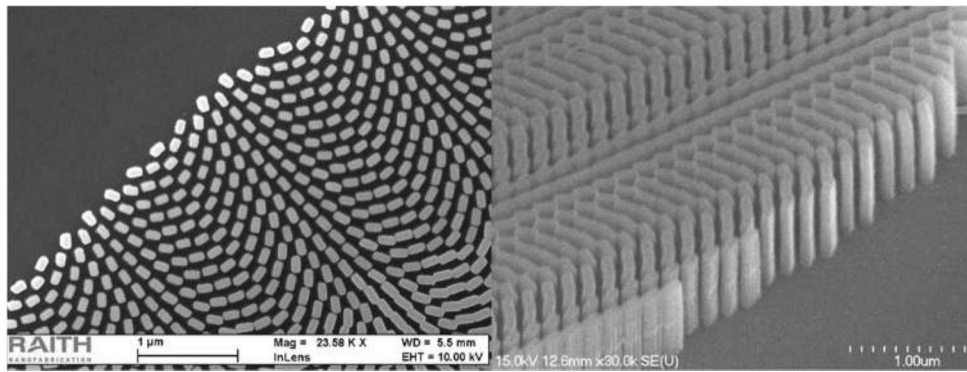
图4



(5a)

(5b)

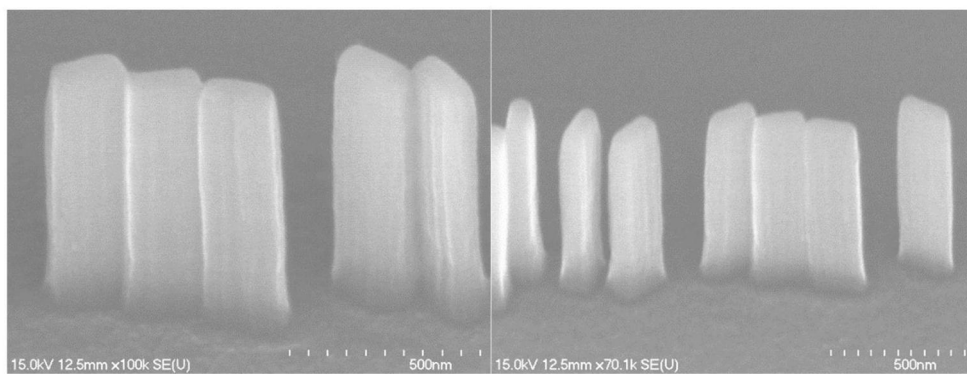
图5



(6a)

(6b)

图6



(7a)

(7b)

图7