(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2012 年 4 月 12 日 (12.04.2012)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/045258 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 21/47 (2006.01) *G03F 1/14* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/079525

(22) 国际申请日: 2011 年 9 月 9 日 (09.09.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010506128.7 2010 年 10 月 9 日 (09.10.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **北京大学 (PEKING UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **黄如 (HUANG, Ru)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **艾玉杰 (AI, Yujie)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **郝志华 (HAO, Zhihua)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **浦双双 (PU, Shuangshuang)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **樊捷闻 (FAN, Jiewen)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **孙帅 (SUN, Shuai)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **王润声 (WANG, Runsheng)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。 **安霞 (AN, Xia)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学微电子研究所, Beijing 100871 (CN)。

(74) 代理人: **北京弘权知识产权代理事务所(普通合伙) (CHINABLE IP)**; 中国北京市东城区安定门东大街 28 号雍和大厦 A 座 507, Beijing 100007 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) **Title**: PREPARATION METHOD FOR SEMICONDUCTOR NANO RING

(54) **发明名称** : 一种半导体纳米圆环的制备方法

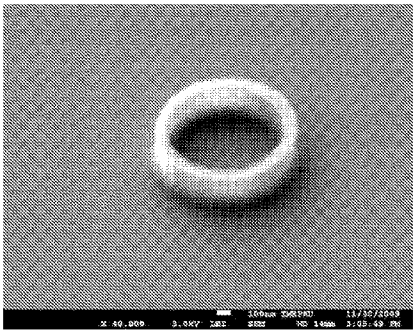


图 2(b) / Fig. 2(b)

(57) **Abstract**: The invention discloses a preparation method for a semiconductor nano ring. In the method, first a positive photoresist is coated on a semiconductor substrate, then, based on the principle of Poisson diffraction, the photoresist is exposed by means of a circular mask having a micron-grade diameter to obtain ring shaped photoresist and then plasma etching is carried out on the substrate under the protection of the ring-shaped photoresist to form a ring-shaped structure with nano-sized wall thickness on the surface of the substrate. The nano-sized ring shaped structure is prepared by using micron-sized photoetching equipment and the micron-sized circular mask, so dependence on advanced photoetching technology is overcome, thus effectively lowering the preparation cost of the nano-sized ring shaped structure.

[见续页]

WO 2012/045258 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

本发明公开了一种半导体纳米圆环的制备方法，该方法首先在半导体衬底上涂正性光刻胶，然后基于泊松衍射的原理，通过微米级直径的圆形掩膜版对光刻胶进行曝光，得到圆环形的光刻胶，再在圆环形光刻胶的保护下对衬底进行等离子体刻蚀，在衬底表面形成壁厚为纳米尺寸的圆环形结构。本发明采用微米尺寸的光刻设备和微米尺寸的圆形掩膜制备出纳米尺寸的圆环形结构，克服了对先进光刻技术的依赖，从而有效降低了圆环形纳米结构的制备成本。

一种半导体纳米圆环的制备方法

技术领域

本发明涉及一种半导体纳米材料的加工方法，尤其涉及半导体材料的纳米尺寸圆环结构的制备方法。

背景技术

纳米尺寸的圆环结构在半导体领域具有重要的应用前景。例如，对垂直结构的太阳能电池而言，圆环结构比柱状结构更能有效吸收光生载流子，从而提高电池的效率；在 LED 领域，研究者通常采用图形衬底技术增加光的出射效率，与常规的柱状结构的蓝宝石图形衬底相比，圆环形结构的图形衬底可更有效增加光的反射，从而有望使 LED 获得更高的发光效率。

由于受到光学光刻最小线宽的限制，很难通过常规的光学光刻制备出纳米尺寸的圆环结构。纳米尺寸圆环的制备往往依赖于先进的、昂贵的加工技术，例如电子束光刻、聚焦离子束光刻等等，这无疑会增加产品的生产成本。当然还可以基于化学生长技术自组装制备纳米尺寸圆环结构，例如基于气-液-固（Vapor-Liquid-Solid）的生长机制。但采用自组装技术很难保证纳米结构的一致性和均匀性。此外，与制备纳米线相比，自组装制备纳米尺度圆环结构的技术更不成熟。

发明内容

针对以上问题，本发明的目的是提供一种基于泊松衍射的基本原理，利用微米尺度光刻设备低成本制备半导体材料的纳米尺寸圆环结构的方法。

为实现以上目的，本发明采取以下技术方案：

一种半导体纳米圆环的制备方法，包括以下步骤：

1）清洗半导体衬底并对衬底进行前烘；

2）在衬底上旋涂正性光刻胶；

3）在掩膜版的保护下对光刻胶进行曝光，其中掩膜版的图形区域为微米级直径的圆形；

4）对曝光后的光刻胶进行显影操作，在衬底上形成圆环形的光刻胶，然后

进行后烘；

5）在圆环形光刻胶的保护下对衬底进行等离子体刻蚀；

6）去胶清洗，在衬底表面形成壁厚为纳米尺寸的圆环形结构。

本发明的方法基于泊松衍射的原理，当光照到不透光的小圆板上时，在圆板的阴影中心会出现亮斑，即所谓泊松亮斑。上述步骤 3）掩膜版的图形区域为不透光的圆形，为了在曝光时发生泊松亮斑现象，使不透光的圆形掩膜版的中心下方对应的光刻胶区域也发生曝光，从而保证显影后在衬底上留下的是圆环形而非圆形的光刻胶，所述圆形的直径不能太大，需要根据曝光光线的波长进行选择。同时，圆形的直径也受光刻胶灵敏度的限制，直径太小的话可能造成显影后光刻胶完全消失。在选定光刻胶后，本领域的技术人员可以通过有限次的实验来确定匹配的波长和圆形直径。例如，对于一般的正性光刻胶（如正性光刻胶瑞红 304-25），采用通过紫外光刻设备进行紫外曝光，掩膜版圆形的直径 d 应该在 1μm<d<2μm 的范围内。

上述步骤 1）所述衬底的材料可以为微电子和光电子领域常见的半导体材料，例如 Si、Ge、GaAs 等常用作器件衬底的材料，也可以为各种外延生长的半导体材料，如 GaN 等。

上述步骤 2）可采用的正性光刻胶例如正性光刻胶瑞红 304-25、AR-P 3100、AR-P 3200、AR-P 3500、AR-P 5900/4 等，光刻胶的厚度优选在 300 纳米～4 微米，更优选为 1 微米～3 微米。

上述步骤 4）优选采用波长为 10nm～400nm 的紫外光进行曝光，掩膜版圆形的直径 d 为 1μm<d<2μm。在此条件下步骤 6）形成的半导体圆环的外径在 1.5 微米～2 微米，环壁厚（即内外径之差）约 80 纳米～120 纳米。

本发明的技术方案具有以下优点：1、由于光刻胶灵敏度的限制，是无法基于微米尺寸的光刻设备直接利用纳米尺寸的掩膜图形制备纳米结构的，本发明利用了泊松衍射原理，采用微米尺寸的光刻设备和微米尺寸的圆形掩膜，制备出纳米尺寸的圆环形结构，克服了对先进光刻技术的依赖，从而有效降低了这种纳米结构的制备成本。2、这种技术具有可缩比性，即可以基于泊松亮斑现象，通过采用更短的波长、更小半径的圆形掩膜版、灵敏度更高的光刻胶，制备出圆环厚度和半径均在纳米范围内的各种半导体材料的圆环结构，即纳米管结构，克服了许多半导体材料纳米管无法制备的困难，为研究各种半导体材料纳米管的奇特特性奠定基础。

附图说明

图 1 为微米尺寸的不透光圆形掩膜图形的示意图。

图 2（a）和图 2（b）为在 Si 衬底上制备出的纳米尺寸圆环结构的扫描电子显微镜照片，其中，图 2（a）为俯视图；图 2（b）为 45 度角侧视图。

具体实施方式

下边结合附图，通过实施例对本发明进行详细的描述，但不以任何方式限制本发明的范围。

通过下述步骤制备 Si 纳米圆环：

1）准备并清洗 Si 衬底；

2）对 Si 衬底进行前烘；

3）在 Si 衬底上旋涂正性光刻胶瑞红 304-25，1.7 微米；

4）在掩膜版的保护下进行紫外曝光，波长 365nm，时间 9 秒，其中掩膜版的图形区域为不透光的微米尺寸的圆形，如图 1 所示。圆形的直径分别取 1 微米、1.5 微米和 2 微米；

5）对曝光后的光刻胶进行显影操作。本发明的方法基于泊松衍射的原理，当光照到不透光的小圆板上时，在圆板的阴影中心会出现亮斑，即所谓泊松亮斑。上述步骤 3）掩膜版的图形区域为不透光的圆形，为了在曝光时发生泊松亮斑现象，使不透光的圆形掩膜版的中心下方对应的光刻胶区域也发生曝光，从而保证显影后在衬底上留下的是圆环形而非圆形的光刻胶，所述圆形的直径不能太大，需要根据曝光光线的波长进行选择。同时，圆形的直径也受光刻胶灵敏度的限制，直径太小的话可能造成显影后光刻胶完全消失。结果发现，直径为 2 微米的圆形掩膜图形对应的光刻胶图形仍然为圆形；由于受光刻胶灵敏度的限制，直径为 1 微米的圆形掩膜图形对应的光刻胶显影后完全消失；而直径为 1.5 微米的圆形掩膜图形对应的光刻胶图形为纳米尺度的圆环形；因此，对于一般的正性光刻胶（如正性光刻胶瑞红 304-25），采用通过紫外光刻设备进行紫外曝光，掩膜版圆形的直径 d 优选在 $1\mu m<d<2\mu m$ 的范围内。

6）在圆环形光刻胶的保护下等离子体刻蚀 Si 衬底材料；

7）去胶清洗，在 Si 衬底表面形成壁厚约为 100nm 左右的纳米尺寸圆环结构，如图 2(a)和图 2(b)所示。

上述步骤 1）中以 Si 作为衬底的材料，但衬底材料也可以为微电子和光电子

领域常见的其它的半导体材料，例如 Ge、GaAs 等通常用作器件衬底的材料，也可以为各种外延生长的半导体材料，如 GaN 等。

另外，在上述步骤 3）中采用的是正性光刻胶瑞红 304-25，但也可以是其它的正性光刻胶，例如 AR-P 3100、AR-P 3200、AR-P 3500、AR-P 5900/4 等。此外，光刻胶的厚度优选在 300 纳米～4 微米，更优选为 1 微米～3 微米。

在本发明中，优选采用 10nm～400nm 的紫外光进行曝光，在上述步骤 4）中采用的是波长 365nm 的紫外光进行曝光。

另外，在采用 10nm～400nm 的紫外光进行曝光，掩膜版圆形的直径 d 为 1μm<d<2μm 时，通过上述步骤形成的半导体圆环的外径在 1.5 微米～2 微米，环壁厚（即内外径之差）约 80 纳米～120 纳米。

权 利 要 求

1. 一种半导体纳米圆环的制备方法，包括以下步骤：

1）清洗半导体衬底并对衬底进行前烘；

2）在衬底上旋涂正性光刻胶；

3）在掩膜版的保护下对光刻胶进行曝光，其中掩膜版的图形区域为微米级直径的圆形；

4）对曝光后的光刻胶进行显影操作，在衬底上形成圆环形的光刻胶，然后进行后烘；

5）在圆环形光刻胶的保护下对衬底进行等离子体刻蚀；

6）去胶清洗，在衬底表面形成壁厚为纳米尺寸的圆环形结构。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1）中所述衬底的材料为 Si、Ge、GaAs 或 GaN。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 2）中所述正性光刻胶为瑞红 304-25、AR-P 3100、AR-P 3200、AR-P 3500 或 AR-P 5900/4。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 2）中所旋涂的正性光刻胶的厚度为 300 纳米～4 微米。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，步骤 2）中所旋涂的正性光刻胶的厚度为 1 微米～3 微米。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4）通过紫外光刻设备进行紫外曝光，掩膜版的图形区域为直径 d 在 $1\mu m<d<2\mu m$ 范围内的圆形。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，紫外曝光中紫外光的波长为 365nm，掩膜版的图形区域为直径 1.5μm 的圆形。

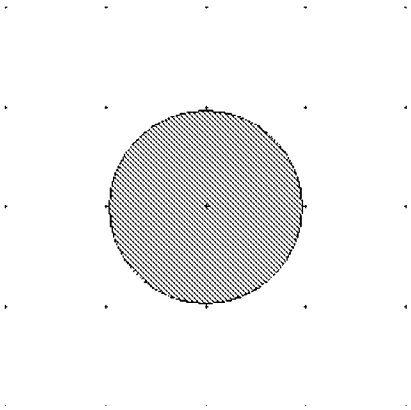


图 1

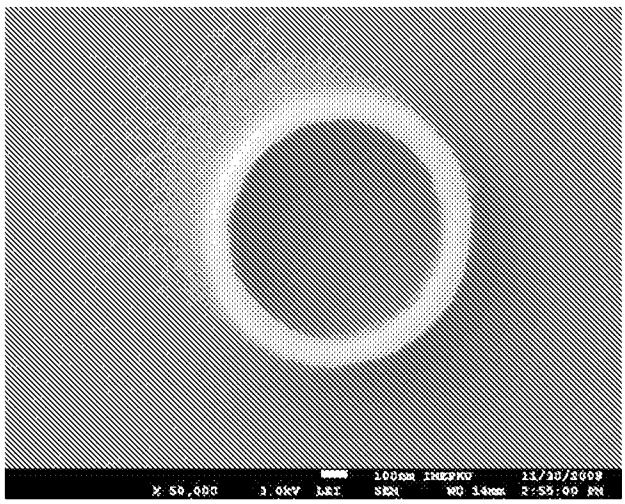

100nm
11/30/2009
3.0kV
SEM
WD 14mm

图 2(a)

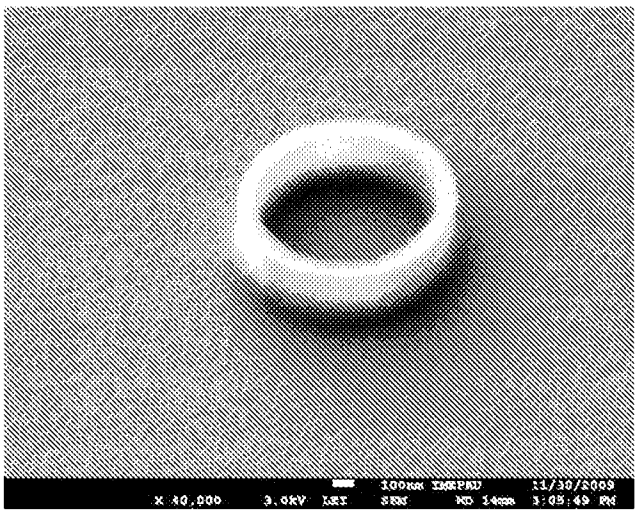

100nm
11/30/2009
3.0kV
SEM
WD 14mm

图 2(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/079525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01L 21/-, G03F1/-, G03F7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI: round, ring, mask, photoresist, nano, Poisson, diffract, graph, pattern

WPI, EPODOC: photoresist, round, ring, circinal, circular, mask, poisson, diffract, pattern, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101345274 A (INSTITUTE OF SEMICONDUCTORS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 14 January 2009 (14.01.2009), the whole document	1-7
A	CN 1710449 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 21 December 2005 (21.12.2005), the whole document	1-7
A	US 2008/0187843 A1 (FUJITSU LIMITED), 07 August 2008 (07.08.2008), the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 December 2011 (07.12.2011)	**22 December 2011 (22.12.2011)**
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer **XIE, Chaofang** Telephone No. (86-10) **62411899**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/079525

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101345274 A	14.01.2009	None	
CN 1710449 A	21.12.2005	None	
US 2008/0187843 A1	07.08.2008	US 7883823 B2	08.02.2011
		JP 2008191277 A	21.08.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/079525

CONTINUATION: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/47 (2006.01) i

G03F 1/14 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/079525

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01L21/-, G03F1/-, G03F7/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT,CNKI: 圆，环，掩膜，光刻胶，纳米，泊松，衍射，图形，图案

WPI,EPODOC: photoresist, round, ring, circinal, circular, mask, poisson, diffract, pattern, nano

C. 相关文件

类　型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101345274A（中国科学院半导体研究所）14. 1 月 2009（14.01.2009）全文	1-7
A	CN1710449A（浙江工业大学）21. 12 月 2005（21.12.2005）全文	1-7
A	US2008/0187843A1（FUJITSU LIMITED）07. 8 月 2008（07.08.2008）全文	1-7

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
07.12 月 2011（07.12.2011）	**22.12 月 2011 (22.12.2011)**

ISA/CN 的名称和邮寄地址：	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号：　(86-10)62019451	谢朝方 电话号码：(86-10) **62411899**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/079525

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101345274A	14.01.2009	无	
CN1710449A	21.12.2005	无	
US2008/0187843A1	07.08.2008	US7883823B2	08.02.2011
		JP2008191277A	21.08.2008

续：主题的分类

H01L 21/47 (2006.01) i

G03F 1/14 (2006.01) i