

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102142362 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 03

(21) 申请号 201010104413. 6

(22) 申请日 2010. 02. 02

(71) 申请人 中国科学院上海微系统与信息技术研究所

地址 200050 上海市长宁区长宁路 865 号

(72) 发明人 吴紫阳 杨恒 李昕欣 王跃林

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 余明伟 尹丽云

(51) Int. Cl.

H01L 21/033(2006. 01)

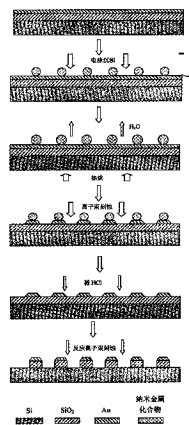
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法

(57) 摘要

本发明提供一种利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,首先在待进行光刻的半导体材料结构上制备金属薄膜,然后将两片沉积有金属薄膜的半导体材料结构相对固定在预设浓度的金属化合物胶粒溶液中,并将两者分别连接到电源的正负两极,以使所述金属化合物胶粒在所述半导体材料结构上发生单层电泳沉积,进而形成纳米沉积胶粒图案,再将该半导体材料结构自金属化合物胶粒溶液中取出去除水分后,进行干法刻蚀以在半导体材料结构表面形成纳米颗粒图形,最后将刻蚀后的半导体材料结构湿法化学腐蚀以去除沉积胶粒以及其下的各无需材料层,以形成纳米岛图形,此工艺过程简单,成本低廉、参数可控、环境友好、且去除方便。



1. 一种利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于包括步骤:

1) 在待进行光刻的半导体材料结构上沉积金属薄膜,其中,所述半导体材料结构为单层或多层结构;

2) 将两片形成有金属薄膜的半导体材料结构相对固定在预设浓度的金属化合物胶粒溶液中,并将两者分别连接到电源的正负两极,以使所述金属化合物胶粒在所述半导体材料结构上发生单层电泳沉积,进而形成沉积胶粒,其中,所述电源为脉冲电压源;

3) 将形成有沉积胶粒的半导体材料结构自金属化合物胶粒溶液中取出去除水分后,进行干法刻蚀以在半导体材料结构表面形成纳米颗粒图形,其刻蚀的深度至必要的材料层;

4) 将刻蚀后的半导体材料结构湿法化学腐蚀以去除沉积胶粒以及沉积胶粒下的各无需材料层,以形成纳米岛图形。

2. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:所述金属薄膜材料为 Al、Cu、Ag、Au、Ti、Ni、或 TiW。

3. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:所述半导体材料结构包括硅层、锗层、砷化镓层、二氧化硅层、氮化硅层、金属化合物层及有机半导体材料层中的一者或多者。

4. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:所述金属化合物为金属氢氧化物或金属氧化物。

5. 如权利要求 4 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于所述金属氢氧化物为:氢氧化锌、氢氧化镍、氢氧化铁、或氢氧化铝,所述金属氧化物为:氧化锌、氧化铝、氧化镍、或氧化镁。

6. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:所述金属化合物胶粒的浓度和粒径能通过改变金属化合物胶粒溶液的组份比、浓度、温度或 pH 值来调控。

7. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:所述沉积胶粒的粒径、颗粒间距及沉积数量能通过电源电压值和脉冲电压的周期数来进行调控。

8. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:步骤 3) 中的干法刻蚀时,离子束发射方向与所述半导体材料结构表面垂直,刻蚀过程采用刻蚀和暂停周期性交替方式进行。

9. 如权利要求 1 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于在步骤 4) 之后还包括以所述纳米岛图形为掩模继续进行干法刻蚀以实现纳米岛图形向其下层材料层传递的步骤。

10. 如权利要求 9 所述的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其特征在于:所述干法刻蚀为集成电路工艺中使用的干法刻蚀技术,其包括等离子体刻蚀、离子束刻蚀、反应离子刻蚀、深反应离子刻蚀、电子回旋共振等离子体刻蚀。

利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米刻蚀方法,特别涉及零维纳米无机材料的电泳沉积技术,以及微电子中纳米球光刻和干法刻蚀技术。

背景技术

[0002] 随着集成密度的增加和对灵敏度要求的提高,微电子领域中器件尺寸的进一步缩小向现有的光刻方法提出了更大的挑战。为满足深亚微米甚至纳米级的 IC 工艺需求,人们发明了众多新兴的图形曝光技术,如浸润式曝光、电子束图形曝光、极远紫外光图形曝光、X 射线图形曝光及离子束图形曝光等。但这些方法通常需要昂贵的设备和化学品、及复杂的掩膜版制作,投资成本巨大。

[0003] 纳米球光刻是非曝光光刻方法中的一种,由于其具有成本低廉、方法简单等优点,成为了近年来一个研究热点。该方法是一种自上而下和自下而上相结合的以纳米颗粒为掩膜的刻蚀方法,利用纳米颗粒体系的物理化学特性,施加以热、光、电等作用,在衬底上形成具有特定间距或排列方式的图案,再以该图案为掩膜通过干法刻蚀实现图案向衬底的转移。Deckman 等人在 1982 年首次发表了利用聚苯乙烯胶体颗粒沉积的单层薄膜作为刻蚀掩膜的方法,使纳米球光刻开始进入人们的视野(H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir, *Natural lithography*, *Appl. Phys. Lett.* 41(4), 15 August 1982)。目前该方法主要采用有机聚合物纳米球为材料,如 PS(聚苯乙烯)、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)等,在衬底上自组装形成单层或多层膜作为刻蚀掩膜。

[0004] 虽然目前 PS 等纳米球产品具有各种尺寸和化学性质,但价格较高,清洗去除不便,因此,如何改进现有 PS 等纳米球光刻技术存在的诸多问题,实已成为本领域技术人员亟待解决的技术课题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,其具有操作简单、成本低廉、参数可控、环境友好和去除方便等特点。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法,包括步骤:1) 在待进行光刻的半导体材料结构上形成金属薄膜,其中,所述半导体材料结构为单层或多层结构;2) 将两片形成有金属薄膜的半导体材料结构相对固定在预设浓度的金属化合物胶粒溶液中,并将两者分别连接到电源的正负两极,以使所述金属化合物胶粒在所述两半导体材料结构上发生单层电泳沉积,进而形成沉积胶粒纳米图案,其中,所述电源为脉冲电压源;3) 将形成有沉积胶粒的半导体材料结构自金属化合物胶粒溶液中取出去除水分后,进行干法刻蚀以在半导体材料结构表面形成纳米颗粒图形,其刻蚀的深度至必要的材料层;4) 将刻蚀后的半导体材料结构湿法化学腐蚀以去除沉积胶粒以及沉积胶粒下的其它材料层,以形成纳米岛图形。

[0007] 其中,所述金属薄膜材料可为 Al、Cu、Ag、Au 或 TiW 等;所述半导体材料结构可包

括硅层、砷化镓层、二氧化硅层、氮化硅层或金属氧化物层等；所述金属化合物可为氢氧化锌、氢氧化镍、氢氧化铁、或氢氧化铝等金属氢氧化物，也可为氧化锌、氧化铝、氧化镍、或氧化镁等金属氧化物。

[0008] 此外，所述金属化合物胶粒的浓度和粒径可通过改变金属化合物胶粒溶液的组分比、浓度、温度或 pH 值来调控；所述沉积胶粒的粒径、颗粒间距及沉积数量可通过电源电压值和脉冲电压的周期数来进行调控。

[0009] 较佳的，干法刻蚀时，离子束发射方向最好与所述半导体材料结构表面垂直，刻蚀过程最好采用刻蚀和暂停周期性交替方式进行。

[0010] 再有，所述利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法可在步骤 4) 之后以所述纳米岛图形为掩模采用反应离子束刻蚀或深反应离子束刻蚀等干法刻蚀继续刻蚀进行以实现纳米岛图形向其下层材料层传递。

[0011] 综上所述，本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法利用电泳沉积在金属衬底上制作金属氢氧化物和金属氧化物的纳米球颗粒图案，再以此为掩膜通过干法刻蚀实现纳米图案的向下转移，其工艺操作简单、成本低廉、参数可控、环境友好、且去除方便。

附图说明

[0012] 图 1 为本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法实施例一工艺流程示意图。

[0013] 图 2 为本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法实施例一所形成的最终结构的金相显微照片。

[0014] 图 3 为本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法实施例二工艺流程示意图。

[0015] 图 4 为本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法实施例二所形成的最终结构的金相显微镜照片。

[0016] 图 5 为本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法的基本工艺流程示意图。

具体实施方式

[0017] 以下通过具体实例对本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法进行详细说明。

[0018] 实施例一：

[0019] 本实例为利用氢氧化锌电泳沉积图案实现表面金属电极纳米图形光刻。

[0020] 由于氢氧化锌纳米晶粒本身具有较高的极性，容易通过电泳方法进行沉积，且氢氧化锌可被弱酸腐蚀，纳米掩膜容易去除。各种基于氢氧化锌的胶粒溶液的参数易控，胶体颗粒粒径可变，是实现本发明的理想材料。在顶层金属层的选择上，金电极的导电性能较为卓越，容易得到大面积均匀的电泳沉积形貌，因此，本实施例以氢氧化锌电泳沉积图案来实现表面金属电极纳米图形光刻，本实施例采用自创的氢氧化锌纳米胶粒溶液配方，在金电极上实现了纳米图形的转移复制，具体流程请参见图 1。

[0021] 首先,在待进行光刻的半导体材料层上形成金属薄膜,其中,所述半导体材料层采用磁控溅射方法在4寸硅片衬底上沉积300 Å的钛钨合金(TiW:作为金层的粘附层及阻挡层)薄膜来形成,然后再沉积300 Å的Au薄膜,并将所形成的硅片结构划成1/4片大小。

[0022] 接着,室温下,在烧杯中配置0.02M的硝酸锌和0.004M柠檬酸铵的混合溶液200ml,添加柠檬酸0.004g,滴加2mol/L的氢氧化钠溶液2.3ml,置于搅拌台上持续搅拌。将两片沉积过Au膜的硅衬底平行浸于溶液中,并分别连接电源的正负两极。加以4V、0.1A的电压方波脉冲信号,高电位时延为2s,零电位时延为5s,重复5个周期。将连接于电源负极的衬底取出并用氮气枪吹干,置于80°C的热台上烘烤30min。在1/4硅片的面积上,将得到离散无序的氢氧化锌纳米颗粒的较均匀分布。

[0023] 接着,利用离子束刻蚀对衬底正面进行刻蚀。选用540 Å/min的Au刻蚀速率,23°C的载物台温度,0度角的载物平台角度,刻蚀35s,无掩膜处的Au膜被刻蚀完全。

[0024] 最后,在室温下,将样品浸于1%浓度的稀盐酸中60s,至Zn(OH)₂晶粒被全部腐蚀干净。用去离子水(DI)清洗样品后再置于40%的双氧水(H₂O₂)中腐蚀90s,Au纳米岛未覆盖处的TiW层被腐蚀干净,留下Au/TiW纳米岛的双层膜图案,最终结构如图2所示,Au/TiW纳米岛的直径约300-600nm。

[0025] 实施例二:

[0026] 本实施例为利用氢氧化锌电泳沉积图案实现埋层氮化硅纳米图形光刻。

[0027] 请参见图3所示,辅助以金属层的腐蚀,利用电泳沉积图案同样可实现对金属层之下层材料,如硅、氮化硅、氧化硅、陶瓷材料等的纳米刻蚀。对硅上氮化硅的纳米图形光刻,同实施例一类似,细节不再赘述,其实施步骤如下:

[0028] (1) 利用低压气相沉积方法在硅片表面沉积400 Å的氮化硅(Si₃N₄)薄膜。再利用磁控溅射方法在4寸硅氧化片衬底上先后沉积300 Å的TiW薄膜和300 Å的Au薄膜。将所形成的硅片结构划成1/4片大小以用于之后的实验。

[0029] (2) 室温下,配置类似实施例一中的氢氧化锌胶粒溶液,改变溶液中的组分参数以获得更小的粒径分布。在持续搅拌的条件下插入衬底进行电泳沉积。将连接于电源负极的衬底取出并用氮气枪吹干,置于100°C的热台上烘烤30min。

[0030] (3) 利用离子束刻蚀对衬底正面进行刻蚀。选用540 Å/min的Au刻蚀速率,23°C的载物台温度,0度角的载物平台角度,刻蚀4个周期,每个刻蚀周期约40s,周期间歇3min用以散热。刻蚀结束至无掩膜处的Si₃N₄/Au/TiW三层膜被刻蚀完全,Zn(OH)₂晶粒在刻蚀中被削弱。

[0031] (4) 先后将样品浸于1%浓度的稀盐酸中腐蚀Zn(OH)₂晶粒,置于I-KI(I浓度为2mol/L,KI浓度为6mol/L)溶液中腐蚀H₂O₂,至Au和TiW两层材料被完全腐蚀,留下所需的氮化硅纳米岛的单层膜图案。最终结构如图4所示,氮化硅纳米岛的直径约为200-400nm。

[0032] (5) 非特殊性地,由于离子束刻蚀的阴影效应和无选择性,为得到质量更好的刻蚀图形,离子束刻蚀可控制在Au/TiW两层金属刻蚀完全时停止。在腐蚀过Zn(OH)₂晶粒后再进行氮化硅的反应离子束刻蚀,刻蚀可在进行到底层硅时自动终止,容易得到均一的刻蚀深度和非扩大的纳米岛图形。

[0033] 由上述实施例可见,本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法主要可包括以下步骤:如图5所示,

[0034] (1) 金属沉积：

[0035] 利用磁控溅射、电子束蒸发或化学气相沉积等方法在半导体衬底上沉积 300 -500Å 的金属（如 Au）薄膜，可以是 Al、Cu、Ag、Ti 等其它导电金属。如需将纳米图案传递至其它材质层，可在沉积金属前预先生长其它材料，如二氧化硅、氮化硅和金属氧化物等。

[0036] (2) 胶粒溶液配制：

[0037] 在一定温度下，配置一定浓度的金属氢氧化物或金属氧化物的胶粒溶液，如氢氧化锌、氢氧化镍、氢氧化铁、氢氧化铝、氧化锌、氧化铝、氧化镍、氧化镁等，以用于之后的电泳沉积。通过改变化学反应物的组分比、浓度及溶液温度、pH 值等，胶体颗粒的浓度和粒径等参数在一定范围里可以得到调控。

[0038] (3) 电泳沉积：

[0039] 将两片沉积过金属的半导体材料结构平行固定于溶液中，并分别连接电源的正负两极。加以高电压低电流的电压脉冲信号，重复若干周期，使溶液中的金属氢氧化物或金属氧化物的纳米胶体颗粒在极板上发生单层电泳沉积。通过改变沉积电压的大小和重复周期的次数可改变沉积胶粒的粒径、颗粒间距及沉积数量等参数。将半导体材料结构取出并用氮气枪吹干，置于 100-120℃ 的热台上烘烤 30min，以充分蒸发沉积物中的水分。

[0040] (4) 干法刻蚀：

[0041] 利用离子束刻蚀对衬底正面进行刻蚀。为防止冷凝水的形成对纳米颗粒图形的影响，刻蚀前后载物台温度应始终设为常温。由于离子束刻蚀是物理轰击式的刻蚀，其施加的作用力对纳米颗粒的影响很大，为防止颗粒在轰击下移位，刻蚀时载物平台始终应垂直于离子束发射方向。刻蚀应选用较低的刻蚀速率，分为若干周期进行，刻蚀时间不应过长，每个周期间应停功率一段时间用以散热。刻蚀应至少至无掩膜处的第一层金属层被刻蚀完全为止，也可根据需要一次性刻穿两到三层材料，在刻蚀作用下纳米晶粒会被削弱。

[0042] (5) 湿法化学腐蚀：

[0043] 室温下，将样品浸于低浓度的稀盐酸中腐蚀，至金属氢氧化物或金属氧化物纳米晶粒被全部腐蚀干净，暴露出其下的金属层纳米岛结构。若金属层选用的是 Al、Zn 等活泼金属，应使用稀醋酸、稀次氯酸等更弱的酸腐蚀晶粒。如有需要，可继续利用具有材料选择性的化学溶液腐蚀金属层结构，直至需要保留的材料层。

[0044] (6) 第二次干法刻蚀：

[0045] 如有需要，可利用金属层或其它顶材料层纳米岛图案作掩膜，继续通过其它干法刻蚀方法，如反应离子束刻蚀、深反应离子束刻蚀、等离子体刻蚀、离子束刻蚀、深反应离子刻蚀、电子回旋共振等离子体刻蚀等，刻蚀其下层结构，以实现纳米岛图案的向下传递。综上所述，本发明的利用金属化合物的电泳沉积图案进行光刻的方法阐述了一种新颖的掩膜制作方法，该方法利用了金属氢氧化物及金属氧化物纳米晶粒一般具有较高极性的特点，通过胶粒溶液中的电泳沉积在导电衬底上制备其零维纳米晶粒图案的掩膜，并通过干法刻蚀和掩膜腐蚀实现了图案的向下转移，此制备氢氧化锌颗粒图案的方法简单、参数可控、过程无毒环保、价格低廉、去除方便，普通实验室即可方便制备。

[0046] 上述实施例仅列示性说明本发明的原理及功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此项技术的人员均可在不违背本发明的精神及范围下，对上述实施例进行修改。因此，本发

明的权利保护范围,应如权利要求书所列。

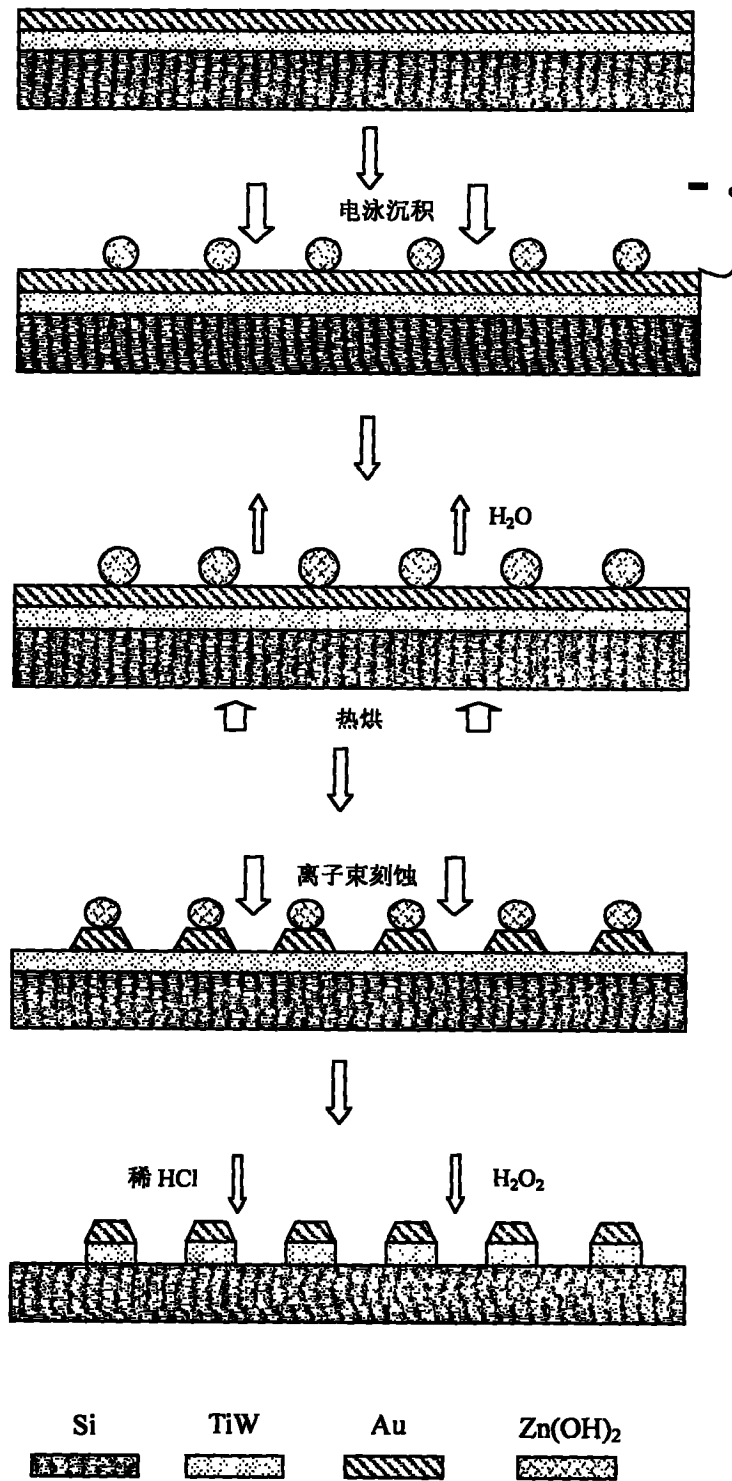


图 1

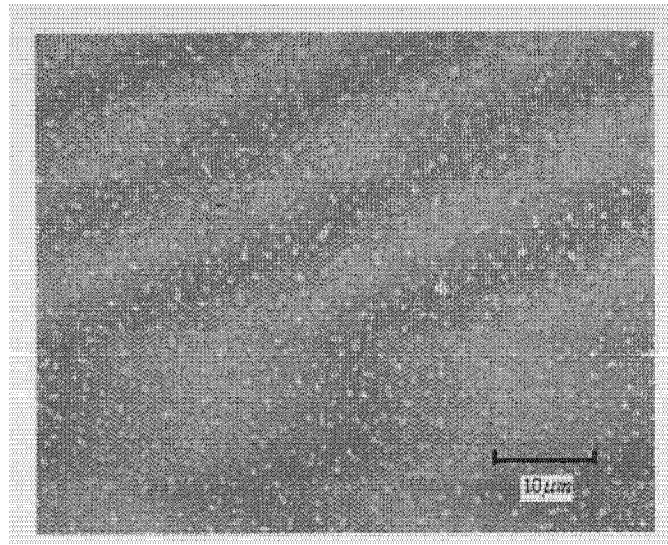


图 2

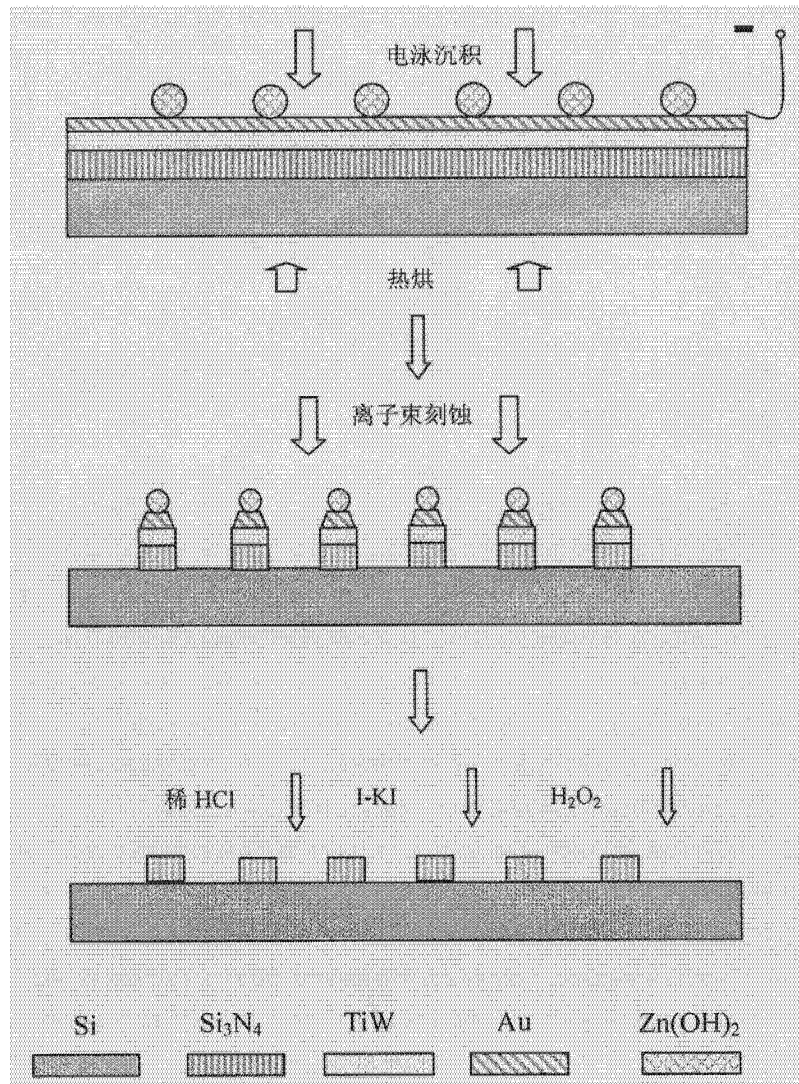


图 3

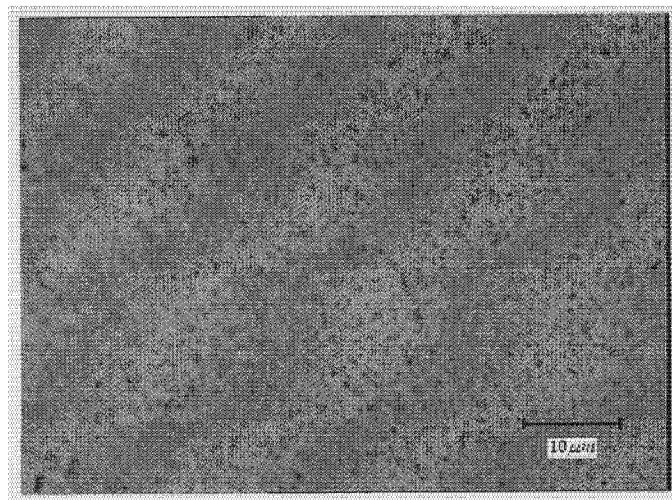


图 4

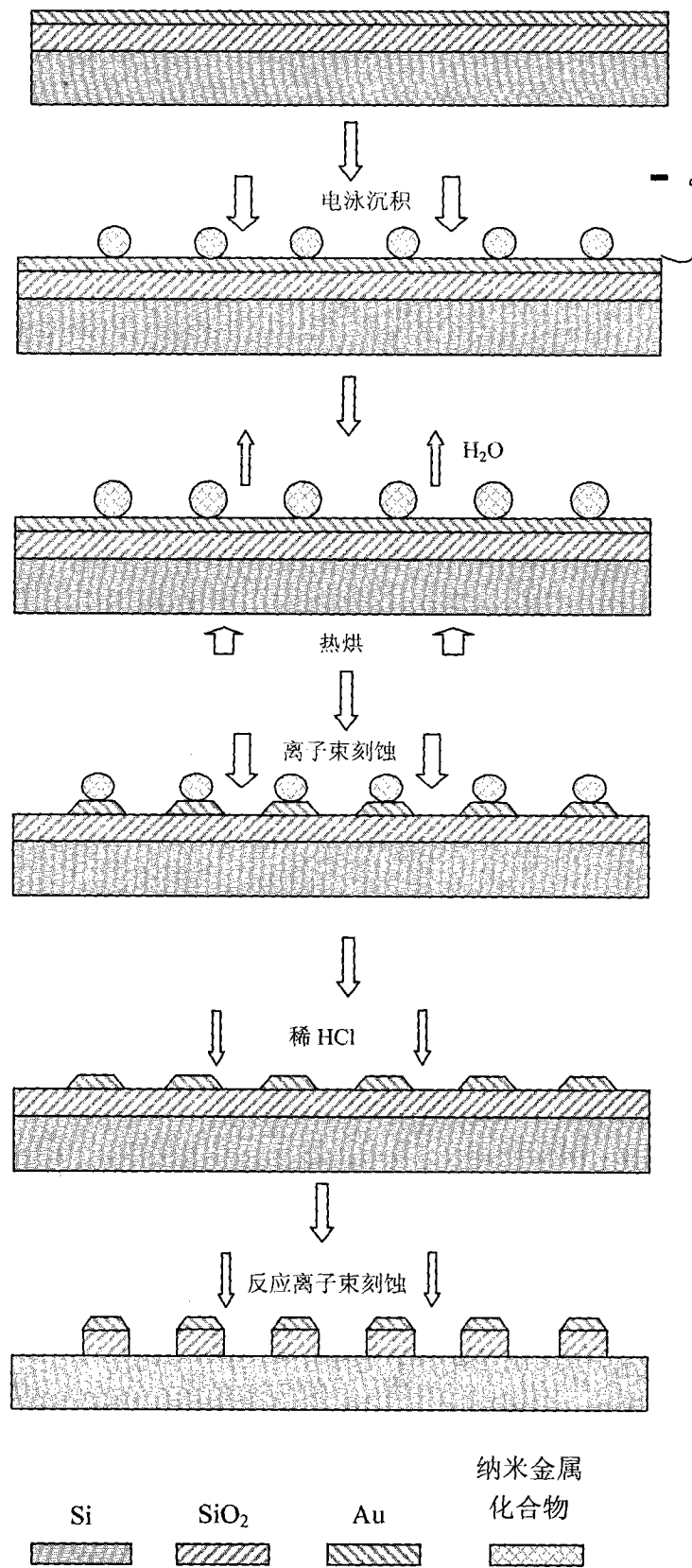


图 5