



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102967891 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201210505204. 1

[0015] 段到 [0032] 段和附图 1-10.

(22) 申请日 2012. 11. 30

JP 2007033998 A, 2007. 02. 08, 全文.

US 2007243655 A1, 2007. 10. 18, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院半导体研究所
地址 100083 北京市海淀区清华东路甲 35 号

审查员 孙耀东

(72) 发明人 查国伟 喻颖 李密峰 王莉娟
倪海桥 贺正宏 牛智川

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 曹玲柱

(51) Int. Cl.

G02B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1459653 A, 2003. 12. 03, 全文.

JP 2001242306 A, 2001. 09. 07, 全文.

JP 2010014857 A, 2010. 01. 21, 全文.

US 2009315201 A1, 2009. 12. 24, 说明书

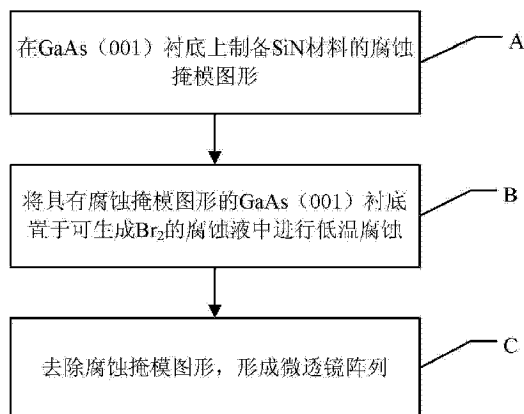
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

制备微透镜阵列的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备微透镜阵列的方法。该方法包括：在镓系半导体衬底上制备腐蚀掩模图形，该腐蚀掩模图形上分布若干的圆孔阵列，该圆孔阵列与待制备微透镜阵列在位置与形状上相对应；在低温下，将具有腐蚀掩模图形的镓系半导体衬底平放入可生成Br₂的腐蚀液中进行腐蚀，其中，该腐蚀液的溶质为可生成Br₂的反应物，溶剂为低熔点辅助溶剂；以及去除镓系半导体衬底上的腐蚀掩模图形，形成微透镜阵列。本发明采用低温腐蚀溶液，有效地降低了腐蚀过程中的侧向钻蚀效应，能够有效地限定微透镜的横向尺寸。



1. 一种制备微透镜阵列的方法,其特征在于,包括:

在镓系半导体衬底上制备腐蚀掩模图形,该腐蚀掩模图形上分布若干的圆孔阵列,该圆孔阵列与待制备微透镜阵列在位置与形状上相对应;

在低温下,将具有腐蚀掩模图形的镓系半导体衬底平放入可生成 Br_2 的腐蚀液中进行腐蚀,其中,该腐蚀液的溶质为可生成 Br_2 的反应物,溶剂为低熔点辅助溶剂,其中,所述低温介于零度与腐蚀液的凝固点之间,所述低熔点辅助溶剂为 NaCl 溶液或 CaCl_2 溶液;以及去除所述镓系半导体衬底上的腐蚀掩模图形,形成微透镜阵列。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述将具有腐蚀掩模图形的镓系半导体衬底平放入可生成 Br_2 的腐蚀液中进行腐蚀的步骤包括:

由可生成 Br_2 的反应物及低熔点辅助溶剂配置腐蚀液;

在低温下,将镓系半导体衬底平放至盛放腐蚀液容器的底部,正面朝上,保持预设的腐蚀时间;以及

腐蚀完成后,从容器中捞出样品,对样品表面进行清洗并吹干。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述预设腐蚀时间为 30min 至 90min 之间。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述由可生成 Br_2 的反应物及低熔点辅助溶剂配置的腐蚀液的步骤中,

所述可生成 Br_2 的反应物为 HBr 溶液和 H_2O_2 溶液,其中, HBr 和 H_2O_2 的摩尔比等于或大于 2:1,以保持酸性环境;

所述 HBr 与该 NaCl 或 CaCl_2 的摩尔比介于 1:60 到 1:50 之间。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述 HBr 溶液为 40% 质量分数的 HBr 溶液;所述 H_2O_2 溶液为 30% 质量分数的 H_2O_2 溶液;所述 NaCl 溶液为 12.3% 质量分数的 NaCl 溶液。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述低温为 -8°C ,所述预设腐蚀时间为 50min。

7. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述将镓系半导体衬底平放至盛放腐蚀液容器底部的步骤之前还包括:

将配制完成的腐蚀液静置 30 分钟使其充分反应均匀生成 Br_2 。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其特征在于,所述在镓系半导体衬底上制备腐蚀掩模图形的步骤包括:

沉积掩模薄膜,该掩模薄膜的厚度介于 100nm 至 150nm 之间;

在沉积的掩模薄膜上旋涂光刻胶,

利用光刻掩模板经过光刻系统在掩模薄膜表面形成光刻胶掩模图形,该光刻胶掩模图形上分布与待制备微透镜阵列位置与形状对应的圆孔阵列;

在掩模薄膜上过刻蚀转移图形,形成掩模薄膜的圆孔阵列状;以及

去除残余的光刻胶,获得具有腐蚀掩模图形的镓系半导体衬底。

9. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其特征在于,所述镓系半导体衬底的材料为 (001) 取向的 GaAs 或 GaSb ;所述腐蚀掩模图形的材料为 SiN 。

制备微透镜阵列的方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料与器件技术领域,涉及一种利用扩散限制变温腐蚀技术在半导体表面上制备微透镜阵列的方法。

背景技术

[0002] 在光电器件技术领域,提高发光器件的收集效率、压缩出光角以及稳定光场模式始终是永恒的发展方向。不同的器件结构包括波导、周期性表面以及微腔广泛地应用于该领域,但是同时也存在工艺繁琐复杂、周期性长、成本高以及成品率低等不同问题。微透镜阵列作为一个很好的替代品在越来越多的科学领域有着日益广泛的应用。传统的制备微透镜阵列方法包括分步光刻技术、飞秒激光或者聚焦离子束直写技术、光刻胶熔融法以及直接生长法,各种制作方法存在不同的优缺点,适用的领域范围也各不相同。

[0003] 分步光刻技术主要采用多步光刻工艺在器件表面形成二元台阶,近似于透镜形貌,理论上台阶级数越多表面形貌越接近球面结构,但同时制作难度大幅增加,多步工艺也导致了工艺容差度小,不利于重复生产及阵列均匀性差。而且该方法制作的透镜阵列存在严重的衍射差问题,通常只适用于近单色系统。

[0004] 飞秒激光或者聚焦离子束直写技术主要通过高精度的图形发生器,利用高能激光或者离子束轰击表面形成逐级变深的圆环。优点在于理论上可以制作几十纳米直径的纳米透镜。但其与分布光刻法同样存在非理想透镜形貌的缺点,多级圆环刻蚀大幅度增加工艺时间,同时在大面积透镜阵列的制作上存在局限性,工艺设备的高精度要求预示着不菲的工艺成本。被轰击的材料碎屑容易在透镜表面堆积难以去除影响透镜形貌。

[0005] 光刻胶熔融法的缺点在于光刻胶与材料体系的兼容性问题以及光刻胶相对较低的折射率限制了其性能的提高,同时光刻胶很难作为结构稳定的器件投入实际应用。

[0006] 腐蚀法是一种新型的制备微透镜阵列的方法,其优点在于制备工艺简单、成本低、表面粗糙度低,而且便于阵列化的大规模应用。然而,传统的基于扩散限制腐蚀法制备微透镜阵列主要是在常温条件下,侧向钻蚀是随着深度方向的腐蚀同时进行的,较小的曲率半径往往是以牺牲侧向腐蚀为代价的;同时由于扩散的温度依赖性,常温下的腐蚀难以在曲率半径获得进一步突破,而传统溶液配制也限制了其使用的腐蚀作用温度。

发明内容

[0007] (一) 要解决的技术问题

[0008] 为解决上述的一个或多个问题,本发明提供了一种在低温下,腐蚀制备微透镜阵列的方法。

[0009] (二) 技术方案

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种制备微透镜阵列的方法,该方法包括:在镓系半导体衬底上制备腐蚀掩模图形,该腐蚀掩模图形上分布若干的圆孔阵列,该圆孔阵列与待制备微透镜阵列在位置与形状上相对应;在低温下,将具有腐蚀掩模图形的镓系半导体

衬底平放入可生成 Br_2 的腐蚀液中进行腐蚀,其中,该腐蚀液的溶质为可生成 Br_2 的反应物,溶剂为低熔点辅助溶剂;以及去除镓系半导体衬底上的腐蚀掩模图形,形成微透镜阵列。

[0011] (三)有益效果

[0012] 从上述技术方案可以看出,本发明制备微透镜阵列的方法具有以下有益效果:

[0013] (1)采用低温腐蚀溶液,有效地降低了腐蚀过程中的侧向钻蚀效应,能够有效地限定微透镜的横向尺寸;

[0014] (2)本发明采用低温控制方式降低腐蚀分子的扩散系数,使得透镜中心与边缘的浓度差增加,因而能够显著的减小腐蚀法制备微透镜阵列的最小曲率半径;

[0015] (3)本发明采用传统的光刻及腐蚀技术制备微透镜阵列,具有工艺简单、成本低的优点;

[0016] (4)本发明采用化学腐蚀法制备微透镜,具有良好的阵列均匀性,便于芯片上的光电子阵列集成。

附图说明

[0017] 图1为扩散限制腐蚀原理的示意图;

[0018] 图2为根据本发明实施例的制备微透镜阵列方法的流程图;

[0019] 图3A为采用图1所示方法制备的微透镜阵列正面的SEM图像;

[0020] 图3B为采用图1所示方法制备的微透镜阵列侧面的SEM图像;

[0021] 图4为采用图1所述的方法制备的微透镜阵列的表面曲线与理想球面曲线的对比图。

[0022] 图5A为本发明微透镜低温腐蚀参数随时间的变化图;

[0023] 图5B为本发明微透镜在不同腐蚀温度下的最优腐蚀结果对比图。

具体实施方式

[0024] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明进一步详细说明。

[0025] 需要说明的是,在附图或说明书描述中,相似或相同的部分都使用相同的图号。附图中未绘示或描述的实现方式,为所属技术领域普通技术人员所知的形式。另外,虽然本文可提供包含特定值的参数的示范,但应了解,参数无需确切等于相应的值,而是可在可接受的误差容限或设计约束内近似于相应的值。此外,以下实施例中提到的方向用语,例如“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”等,仅是参考附图的方向。因此,使用的方向用语是用来说明并非用来限制本发明。

[0026] 本发明采用扩散限制腐蚀法,利用 Br_2 腐蚀镓系半导体衬底过程中化学反应速率远大于 Br_2 的扩散速率的原理,在镓系半导体衬底表面获得 Br_2 的梯度浓度分布,同时 Br_2 分子浓度直径影响其腐蚀速率,因而能够刻蚀形成微透镜阵列,如图1所示。

[0027] 在本发明的一个示例性实施例中,提供了一种制备微透镜阵列的方法。如图2所示,本实施例包括:

[0028] 步骤A,在GaAs(001)衬底上制备SiN材料的腐蚀掩模图形,该腐蚀掩模图形上分布的圆孔阵列在位置与形状与待制备微透镜阵列相对应;

[0029] 需要说明的是,选用衬底的材料除镓氮 GaAs,还可以为镓锑等镓系半导体。除了(001)取向外,其他取向,如(010)、(111)等,的镓系半导体材料均会在某一取向产生优先腐蚀,从而形成不规则形状,例如椭圆,从而形不成圆形的微透镜阵列。

[0030] 此外,腐蚀掩模图形材料除 SiN 之外,还可以为 SiO₂ 等不与腐蚀液进行反应的材料。

[0031] 制备上述的 SiN 材料的掩模图形的方式有多种。按照最为常见的工艺,该步骤 A 又可以分为以下子步骤:

[0032] 子步骤 A1,对 2 英寸的 GaAs(001) 衬底,用三氯乙烯、丙酮和无水乙醇对表面进行清洗并烘干;

[0033] 子步骤 A2,利用 PECVD 沉积 150nm 厚的 SiN 薄膜;

[0034] 此外,该制备 SiN 薄膜的工艺还可以为电子束蒸发、磁控溅射等方式。该 SiN 薄膜的厚度应当介于 100nm 至 150nm 之间,而 SiN 薄膜太厚或者太薄均会对后期制备微透镜阵列的形貌产生稍微的影响,

[0035] 子步骤 A3,在沉积的 SiN 薄膜上旋涂光刻胶,光刻胶的厚度控制在 1.8 μm 左右;

[0036] 子步骤 A4,利用光刻掩模板经过光刻系统在 SiN 薄膜表面形成光刻胶掩模图形,该掩模图像上分布与待制备微透镜阵列位置与形状对应的圆孔阵列;

[0037] 子步骤 A4,利用感应耦合等离子体刻蚀方式(Inductively Coupled Plasma,简称 ICP)在 SiN 薄膜上转移图形,形成直径 30um 周期为 200um 的圆孔阵列状。

[0038] 该子步骤中,ICP 可以适当过刻,从而保证圆孔处 SiN 完全去除;

[0039] 子步骤 A4,清洗去除残余的光刻胶,获得 SiN 腐蚀掩模层。

[0040] 该子步骤中,残余的光刻胶采用丙酮煮沸 10min 去除。

[0041] 步骤 B,将具有腐蚀掩模图形的 GaAs(001) 衬底置于可生成 Br₂ 的腐蚀液中进行低温腐蚀,其基本化学式为:

[0042] $GaAs+3Br_2 = GaBr_3+AsBr_3$, 或

[0043] $5NaBr+NaBrO_3+3H_2SO_4 = Br_2+3Na_2SO_4+3H_2O$

[0044] 扩散限制理论表明,相对较小的溶液浓度有利于更小的曲率半径的形成,但是存在腐蚀时间过长的问题,过高的溶液浓度又会导致曲率半径难以降低以及侧向腐蚀严重的问题。

[0045] 本实施例中,腐蚀温度由室温环境(26℃)变化到腐蚀液凝固点(-8.3℃)以下,低温腐蚀(如-8℃)会进一步降低腐蚀速率,因而一般采用相对较大的溶液配比,可以有效地将腐蚀时间控制在 50 分钟以内。

[0046] 同时水的凝固点在 0℃,因而普通的水腐蚀溶液难以胜任低温腐蚀要求。实验中采用质量分数为 12.3% NaCl 溶液配置腐蚀溶液,对应的腐蚀溶液凝固点低于 -8.3℃,可以有效地避免腐蚀溶液在 -8℃ 时失去腐蚀效果。此外,还可以根据需要采用不同浓度的 NaCl 溶液,以得到不同凝固点的腐蚀液。本实施例中,采用的低温腐蚀是在零度至腐蚀液凝固点之间的温度进行腐蚀。

[0047] 子步骤 B1,由 HBr、H₂O₂ 和低熔点辅助溶剂配制腐蚀液,腐蚀液用平底且不与 Br₂ 及任何配液反应的容器盛装,腐蚀液尽量保持静置状态;

[0048] 该子步骤中,采用 40% 质量分数的 HBr ;30% 质量分数的 H₂O₂ 和 12.3% 的 NaCl、

CaCl₂ 等盐类水溶剂配制腐蚀液,其中,HBr 和 H₂O₂ 的摩尔比大于 2 : 1,从而保持酸性环境,以防止 Br₂ 的分解 ;HBr 和盐类水溶剂的摩尔比介于 1 : 60 到 1 : 50 之间。由于盐类水溶剂的凝固点均低于 0℃,从而可以防止腐蚀液失效。

[0049] 子步骤 B2,腐蚀液配制完成静置 30 分钟使其充分反应均匀生成 Br₂ ;

[0050] 子步骤 B3,然后将腐蚀液置于低温恒温平台中至温度稳定为 -8℃ ;

[0051] 子步骤 B4,轻轻放入样品至平底容器底部,正面朝上,尽量减小期间溶液的晃动,静置 50min ;

[0052] 通过降低腐蚀温度,减小 Br₂ 分子的扩散系数以抑制侧向腐蚀效应以及优化透镜中心与边缘的高度差,从而获得相对较小曲率半径的微透镜阵列,并进一步通过控制腐蚀时间和溶液配比获得不同曲率半径微透镜。腐蚀过程可参照图 1。

[0053] 腐蚀时间与腐蚀液的浓度和制备微透镜阵列的曲率半径有关,优选地,腐蚀时间介于 30min 至 90min 之间。

[0054] 子步骤 B5,腐蚀完成后,从容器中捞出样品,立即用大量去离子水对样品表面进行清洗并用氮气吹干,以防止腐蚀液对样品的进一步腐蚀。

[0055] 步骤 C,去除腐蚀掩模图形,形成微透镜阵列,其中 SiN 掩模层采用氢氟酸浸泡约 30min 进行去除。

[0056] 至此,制备过程介绍完毕。

[0057] 为了验证本发明的效果,申请人分别采用常温 19℃、冰水浴 5℃ 以及盐水溶液 -8℃ 几个不同的温度条件对腐蚀结果进行对比。随着腐蚀温度的降低,对比于常温条件 (19℃) 下的透镜腐蚀,最小曲率半径减小 23.9%,侧向腐蚀深度减小 37.5%。最小的曲率半径 (105um) 在 -8℃ 下达到扩散限制腐蚀法的理论极限,同时表面粗糙度小于 10nm,具有极小的衍射差。

[0058] 对于盐水溶液 -8℃ 所制备的微透镜阵列,边缘与中心透镜腐蚀深度偏差在 100nm 以内 ;原位腐蚀获得折射率与器件相同的微透镜大大增加透镜的数值孔径 (NA_{max} 0.14) 与收集效率,为光纤收集特别是单量子点的单光子光纤集成提供了很好的解决方案。

[0059] 通过扫描电镜 (SEM) 对制备的微透镜阵列的腐蚀形貌进行观察。图 3A 为采用图 1 所示方法制备的微透镜阵列正面的 SEM 图像,图 3B 为采用图 1 所示方法制备的微透镜阵列侧面的 SEM 图像。由图 3A 和图 3B 可知,有一定的侧向腐蚀,总体表面形貌光滑,粗糙度小于 10nm。

[0060] 图 4 为采用图 1 所述的方法制备的微透镜阵列的表面曲线与理想球面曲线的对比图。其中,虚线为理想球面曲线,实线为利用本实施例方法制备的微透镜阵列的表面曲线。由图 4 可知,我们在 GaAs 衬底上获得了表面光滑的微透镜结构,透镜表面粗糙度小于 10nm。

[0061] 图 5A 为采用图 1 所述的方法低温 (-8℃) 腐蚀样品腐蚀深度随腐蚀时间的变化规律。如图 5A 所示,透镜边缘的腐蚀深度随着时间的增加而增加,但是并非简单的线性关系,而是与不同时刻的浓度分布梯度相关。当腐蚀时间过长时,腐蚀深度急剧增加,侧向腐蚀液遵循相似的规律。对比于常温条件 (19℃) 下的透镜腐蚀,低温 -8℃ 腐蚀获得微透镜侧向腐蚀深度减小 37.5%。

[0062] 图 5B 为采用图 1 所述的方法低温 (-8℃) 腐蚀样品透镜曲率半径随腐蚀时间的变化规律。如图 5B 所示,在一定的时间范围内,曲率半径随着腐蚀时间的增加而减小,但是

过长的腐蚀时间则会使得曲率半径急剧增加,从而微透镜形貌不再明显而趋于平面形貌。在溶液配比 2 : 1 : 50 的情况下,腐蚀 35min,获得最小曲率半径 105um,相应的数值孔径 $NA \approx 0.14$ 。对比于常温条件 (19℃) 下的透镜腐蚀,低温 -8℃ 腐蚀获得微透镜最小曲率半径减小 23.9%。

[0063] 本发明可应用于 GaAs 基面阵列激光器、LED、二极管以及单光子源器件的光纤集成等领域。基于本发明方法制备的微透镜阵列,无论是传统的面发射激光器还是新兴的单光子面发射集成均有广阔的应用前景,特别在面阵列器件集成上具有巨大的优势。

[0064] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

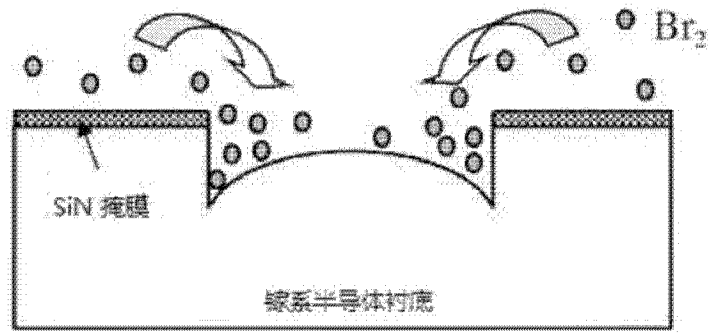


图 1

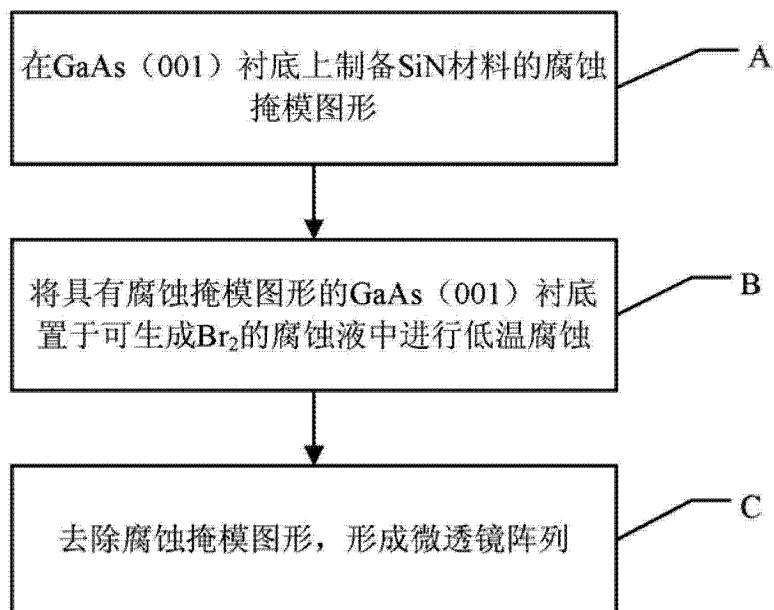


图 2

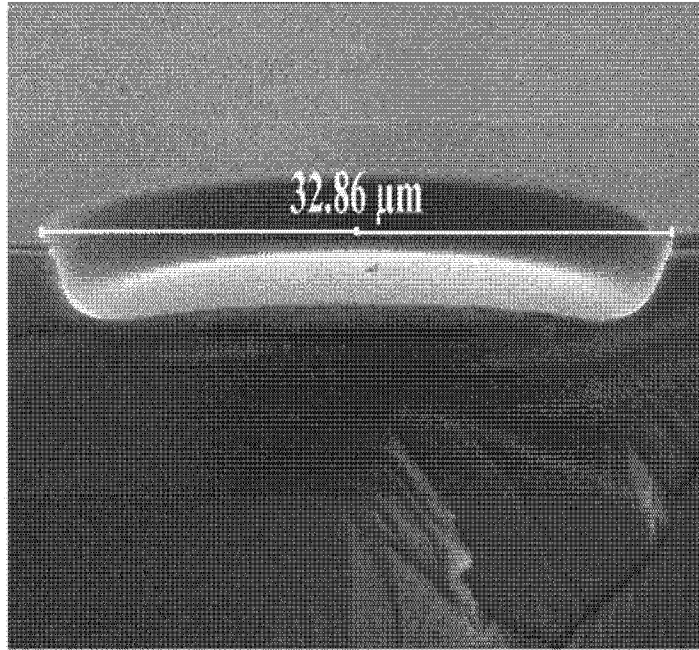


图 3A

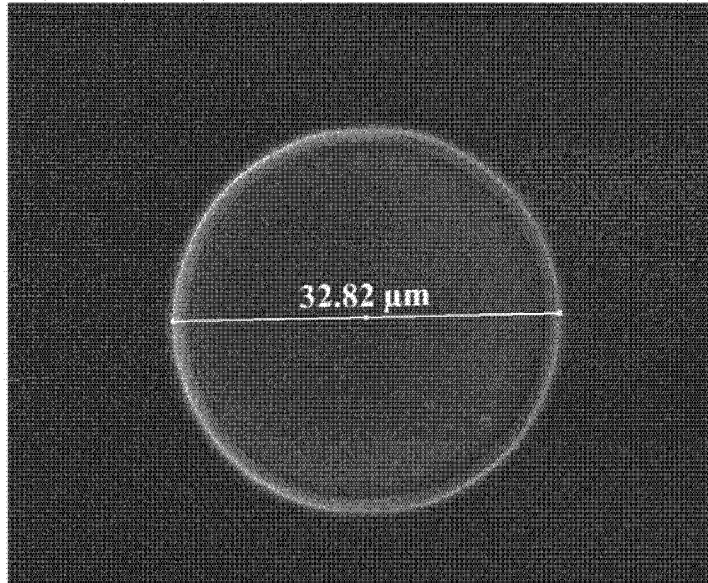


图 3B

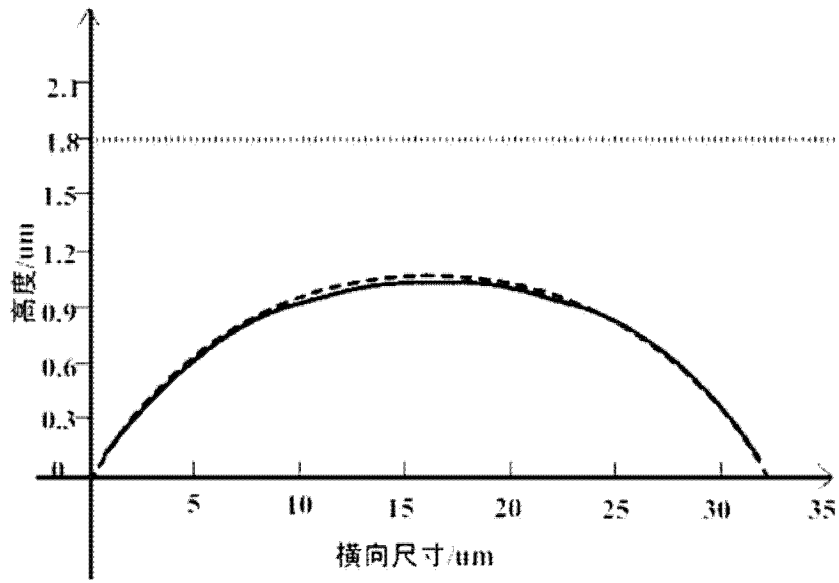


图 4

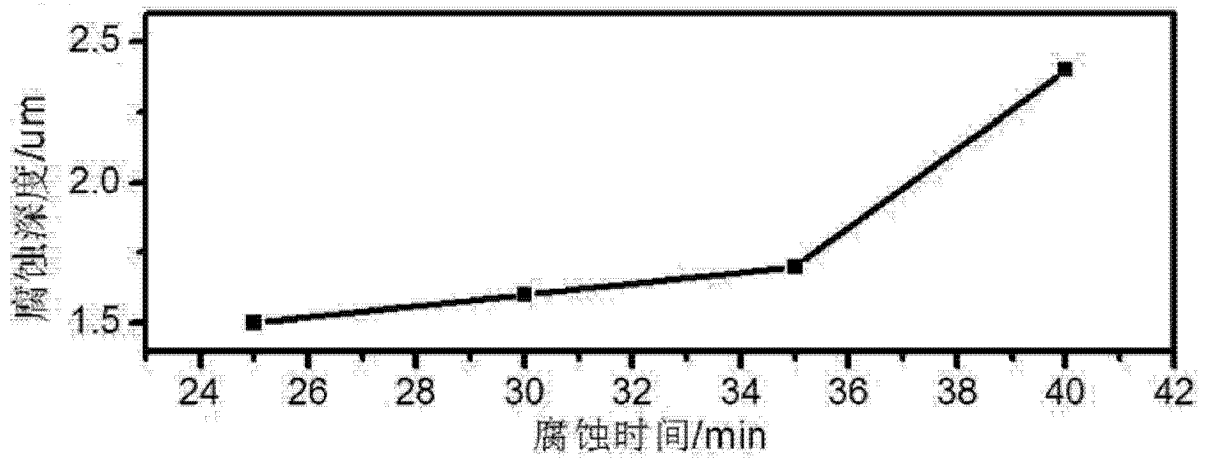


图 5A

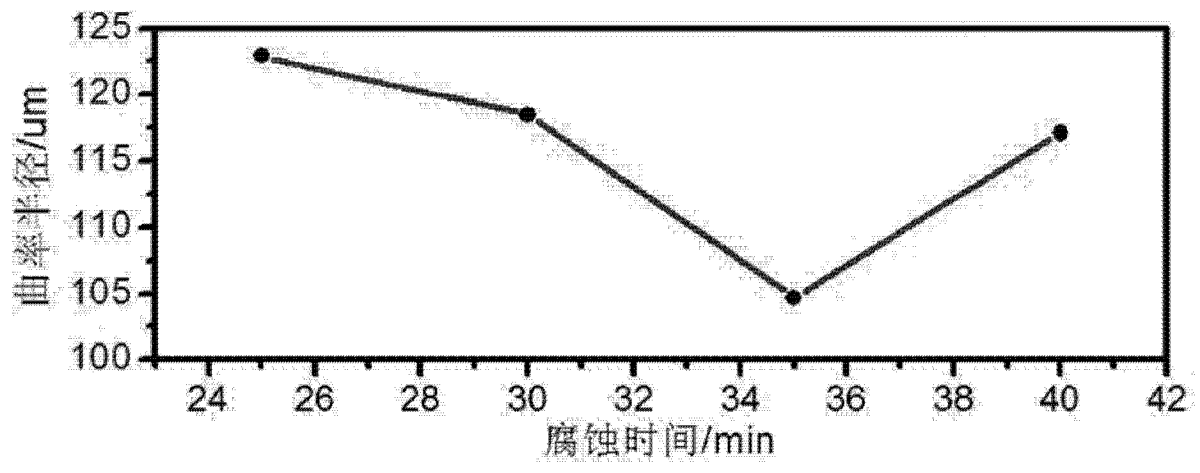


图 5B