

# 采用 $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ 的高深宽比硅槽的刻蚀\*

姚雅红<sup>1</sup> 赵永军<sup>2</sup> 吕 苗<sup>2</sup> 皮 舜<sup>1</sup> 李 江<sup>2</sup> 赵颜军<sup>2</sup>

(1 清华大学精仪系陀螺教研室 北京 100084)

(2 电子工业部第十三研究所 石家庄 050002)

**摘要** 本文通过实验和对样品上钝化层成分的分析,提出了  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  混合气体对单晶硅的各向异性刻蚀机理:在一定功率下,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  离解出大量的  $\text{CF}_x$  粒子和  $\text{Cl}$  粒子,在前者对样品的轰击下后者与轰击出的  $\text{Si}$  原子反应生成挥发性的  $\text{SiCl}_4$ ,产生刻蚀  $\text{O}_2$  的加入一方面形成钝化层  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$  保护侧壁,另一方面通过消耗  $\text{CF}_x$  粒子减少其与  $\text{Cl}$  粒子的再结合而达到加速目的.探讨了在一定条件下压力和 ICP 功率对刻蚀速率和各向异性的影响.在大量实验的基础上优化各刻蚀参数,在 ICP790 设备上刻出了宽  $3\mu\text{m}$ ,深  $16\mu\text{m}$  的窄槽,刻蚀速率约为  $200\text{nm}/\text{min}$ .

**PACC:** 5200F, 5200H, 8160C

## 1 引言

在微机械领域,高度各向异性的和高深宽比的槽(High Aspect Ratio Trenches, HART's)在传感器和执行器中都有着广泛的应用,所以对于这项技术的研究日益受到关注.在硅上刻蚀 HART's 必需用反应离子刻蚀(RIE)技术. RIE 中常用卤基( $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ )等离子体来刻蚀  $\text{Si}$  材料,反应产物分别为挥发性的  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$  和  $\text{SiBr}_4$ .  $\text{F}$  基等离子体由于其在室温下有着很强的自发性反应能力,常产生各向同性的刻蚀效果,而  $\text{Cl}$  基和  $\text{Br}$  基等离子体由于其中的活性基团与  $\text{Si}$  反应的可能性很小,所以常用来进行各向异性刻蚀.

本文的兴趣在于  $\text{Cl}$  基等离子体的刻蚀. Yunkin 等在文献[1]中研究了  $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3$  混合气体的刻蚀特性(气体流量及配比、功率、操作压力等对刻蚀速率、各向异性、选择比等的影响),在文献[2]中解释了刻蚀结果对深宽比的依赖性并比较了这种特性的实验和计算机仿真结果,并没有涉及反应机理. Wen-Han Juan 等用  $\text{Cl}_2$  刻出了  $2\mu\text{m}$  宽,  $40\mu\text{m}$  深的微机械结构<sup>[3]</sup>. 而 Rangtelow 等对  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  系统的刻蚀机理及刻蚀特性进行了深入细致的研究<sup>[4~6]</sup>.

\* 本课题受到国防科工委重点预研项目资助

姚雅红 女, 博士生, 从事微机械陀螺技术的研究

赵永军 男, 工程师, 目前从事微电子和微机械的工艺研究

1997-05-06 收到, 1997-06-29 定稿

本文采用  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  为刻蚀气体, 附加少量  $\text{O}_2$  以加速。在实验的基础上进行了分析, 探讨了  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  的刻蚀机理, 并通过大量实验考察了这一混合气体的刻蚀特性。其目的是为了得到深  $15\sim 20\mu\text{m}$ , 齿和槽的间距皆为  $3\mu\text{m}$  的叉指结构(深宽比为  $5\sim 7:1$ ), 用于微机械陀螺的驱动部件。整个陀螺采用体硅溶解薄片工艺(bulk silicon dissolved-wafer process)<sup>[7]</sup>, 即在 Si 上用干法刻出具有高深宽比槽的图形, 然后将硅片倒过来与 7740<sup>#</sup> 玻璃键合, 最后从背面用自停止的方法腐蚀掉未掺杂的体硅(图形刻透掺杂层), 分离出微结构, 所以对槽的底部形貌和光滑度没有要求。

## 2 实验条件与内容

### 2.1 实验条件

刻蚀结果不但受所选择的气体类型和操作条件(气流及配比、操作压力、功率、温度等)的影响, 而且与采用的反应器类型有很大的关系, 甚至后者决定前者。本实验采用了美国 Plasma Thermo 公司的 ICP790, 其原理结构如图 1 所示(见图版 D)。

它采用的是感应耦合等离子(ICP)源, 频率为  $2\text{MHz}$  的电源通过阻抗匹配网络与缠绕在反应室外径的电感线圈相连, 以产生等离子, 电源功率(后称 ICP 功率)最大可为  $2\text{kW}$ , 被刻样品通过陶瓷夹盘与基板紧密接触, 基板的冷却形式为循环水冷, 温度控制范围为  $5\sim 35^\circ\text{C}$ , 高速刻蚀下所产生的热量通过样品背面导热性强的 He 气传导给电极散掉。频率为  $13.56\text{MHz}$  的射频(RF)电源通过阻抗匹配网络与下电极相连, 以产生直流偏压, RF 功率最大为  $500\text{W}$ 。本反应台有两种工作模式: 当只加 RF 电源而不加 ICP 电源, 则为传统 RIE 工作模式; 若两种电源都加上, 则为 ICP 工作模式, 这种方式产生的等离子电势较低, 相对于前者来说, 可以比较独立地控制 RF 功率以得到适当的阴极自偏压(自偏压的大小与等离子状态有关, 所以它与 ICP 功率并不是完全无关)。本台子的另一个特点是有一个抽速为  $350$  升/秒的涡轮分子泵, 其与高功率的 ICP 电源配合使得本工作台可在约  $1\text{Pa}$  的低压下产生高浓度等离子体。

扫描电镜(SEM, 日本日立公司的 S-4200)用来观察刻蚀形貌, 测量刻蚀深度及钻蚀量, 并且与 EDAX 软件(荷兰菲立普公司)配合进行 X 射线能谱分析(分析样品成分及各元素的含量)。

被刻样品为  $100^\circ$  晶向的硅, 中等掺杂(电阻率约  $6\Omega\cdot\text{cm}$ )。刻蚀图形为齿-槽 =  $3.6:2.4\mu\text{m}$  的叉指结构及宽度大于  $5\mu\text{m}$  的一系列宽槽。掩膜材料为蒸镀的 Ti-Ni 结构, 前者约为  $20\text{nm}$ , 后者约为  $300\text{nm}$ , 由于 Ni 与 Si 的粘附性不好, 需用 Ti 作为过渡层。采用正胶剥离工艺形成图形。

### 2.2 实验内容

本实验将  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  的流量固定为  $30\text{sccm}$ ,  $\text{O}_2$  流量固定为  $5\text{sccm}$ , RF 功率为  $300\text{W}$ , 设备工作在传统 RIE 模式下, 操作压力从  $1.33\sim 11.87\text{Pa}$  变化, 考察了压力对刻蚀结果的影响。并且为了得到高度各向异性的侧面, 在不同的压力和不同功率下做了大量的实验, 折中考虑各种因素的影响, 得到了较佳的刻蚀工艺条件。

### 3 实验现象与分析

#### 3.1 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 的各向异性刻蚀特性

在Cl基等离子体进行刻蚀的文献中,用 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 作为刻蚀气体的报道很少.文献[6]中用65%  $\text{SF}_6$ , 30%  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 及5%  $\text{Ar}$ 在AZ4562光刻胶掩膜下刻出了较垂直的深槽,但Rangelow提到详细的刻蚀机理还不清楚.而文献[7]中提到 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 的刻蚀结果并非各向异性,它的刻蚀形貌正好与 $\text{SF}_6$ 互补,所以可适当调配这两种气体的比例以得到较垂直的侧壁.固然,刻蚀形貌与操作条件有很大的关系,但在我们的大量实验中,并没有得到文献中的结果.并且发现,即使加少量 $\text{SF}_6$ (3~5sccm),操作条件也很难把握,总会程度不同地出现钻蚀现象,所以实验中不加 $\text{SF}_6$ .图2(见图版D)是实验得到的 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 的各向异性刻蚀特性(图中的掩膜层在断面解理过程中翘起).

因为F-C键是卤碳键中最强的键, $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 在 高能电子的轰击下离解出大量的Cl粒子和CF粒子,因此 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 呈Cl基刻蚀特性.属于离子辅助刻蚀,即各种离子在电场作用下,垂直轰击槽底,Cl原子和Cl的活性基团与轰击出的Si原子产生化学反应生成挥发性的 $\text{SiCl}_4$ ,产生各向异性刻蚀.在所有粒子中, $\text{Cl}^+$ 的化学溅射产额很低, $\text{C}^+$ 及 $\text{CF}^+$ 在能量较低时的淀积效应很强,在高能量下 $\text{CF}^+$ 才有较低的溅射产额<sup>[9]</sup>,所以总的来说,Cl原子与溅射而出的Si原子产生化学反应的机会很少,因此刻蚀速率很慢,约为100nm/m in.

与F系的约为5 $\mu\text{m}/\text{m in}$ <sup>[10]</sup>的速率是不可相比的.但当功率较大时,C-F键离解出大量的 $\text{F}^+$ 或F原子,刻蚀特性偏向F系(详述见后).

#### 3.2 氧气的加速作用

实验证明,在30sccm  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 中加入5sccm  $\text{O}_2$ 可将刻蚀速率提高约一倍. $\text{O}_2$ 的加入导致产生挥发性的 $\text{COF}_2$ ,CO及 $\text{CO}_2$ ,消耗了部分 $\text{CF}_x^+$ ,减少了其与Cl粒子再结合的机会,减少了对刻蚀所需要的Cl粒子的消耗,也减轻了 $\text{C}^+$ 及 $\text{CF}^+$ 的淀积作用.但同时, $\text{O}^+$ 粒子又与F粒子结合成聚合物膜 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ (详见3.3),并且 $\text{O}_2$ 流量的继续增大会冲淡刻蚀粒子的浓度,因此, $\text{O}_2$ 含量并不是越多越好,实验中以5sccm为宜.

#### 3.3 $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ 的刻蚀机理

$\text{CCl}_2\text{F}_2$ 的各向异性刻蚀特性不但应归功于Cl基等离子体的不活泼特性,而且与槽壁钝化层的形成有很大的关系,向侧壁形成钝化层是当前流行的一种各向异性刻蚀途径.为了进一步考察 $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ 的刻蚀机理,将SEM与EDAX软件配合使用,对钝化层做了X射线能谱分析.图3是某一样品的实测能谱图,表1是根据能谱求得的各元素的含量.

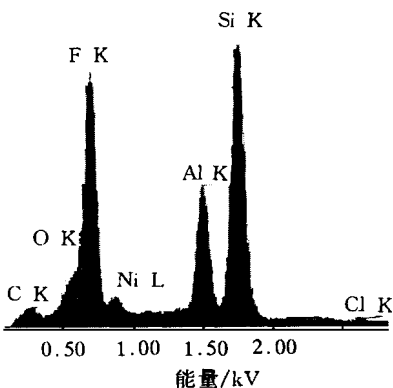


图3 钝化层的X射线能谱

从表 1 可知, 钝化层中除了本体 Si 以外, F 元素的含量很高, 这一方面是由于  $\text{CF}^+$  的淀积效应, 更重要的原因在于上述的聚合物膜  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ , 这层膜贴在槽壁和槽底,  $\text{CF}_x^+$ 、 $\text{Cl}^+$  及  $\text{O}^+$  在电场作用下, 垂直射向槽底, 移去底部的  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ , 并轰击出 Si 原子, 以便与 Cl 原子及活性基团产生化学反应形成挥发性产物  $\text{SiCl}_4$ , 产生垂直方向的刻蚀, 而槽壁膜避免了 Si 与 Cl 原子的反应, 起到了保护作用

钝化层中除了刻蚀气体的元素外, 还有较多的 Al 及少量的 Ni, 前者的存在是由于反应器由 Al 制成, 后者则是掩膜材料。在高能离子的轰击下, 反应器壁和掩膜层产生溅射, 淀积在 Si 上。另外, Al 与 F 生成的  $\text{AlF}_3$  也淀积, 形成“微掩膜”, 使槽底部出现“粗草”(黑硅现象, 图 2 可明显看到)。综上所述,  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  的刻蚀机理可用图 4(见图版 D) 表示

### 3.4 压力对刻蚀的影响

表 2 是在多次实验的经验基础上, 其他参数选取并保持较合适的值, 而只改变压力的刻蚀结果。我们只关心刻蚀速率和各向异性, 后者可以用  $A$  来衡量,  $A$  定义为<sup>[11]</sup>:  $A = 1 - w/d$ ,  $w$  为侧向钻蚀量,  $d$  为刻蚀深度。刻蚀过程用到了 Ar 气体, 它的物理轰击作用能够提高刻蚀速率, 但对掩膜层 Ni 的损伤很大, 不宜于长时间刻蚀

表 2 压力对刻蚀的影响

压力/Pa	刻蚀深度/ $\mu\text{m}$	各向异性 $A$
11.87	7.4	0.73
5.94	6	0.84
2.66	4	0.90
1.33	3.5	0.93

注: 其他条件为: 气流流速  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar} = 30/5/5$ , 刻蚀气体温度  $10^\circ\text{C}$ , RF 功率 300W (设备工作在传统 RIE 模式), 刻蚀时间 30min

从上表可看出: 压力越大, 刻蚀速率越高, 但各向异性的程度越差。解释如下: 当气流不变时, 压力越大, 气体在反应室内滞流时间越长, 离解率越高, 即会产生更多的离子和活性基团, 因此提高了刻蚀速率。若压力进一步加大而功率保持不变, 电子的平均能量降低, 碰撞引起的离解率反而降低, 进而刻蚀速率降低。由于压力为 11.87Pa 时的  $A$  已经很差, 所以实验中没再进一步提高压力。但各向异性的程度却随压力增大而降低, 这是因为: 压力越大, 离子的平均自由程  $\lambda$  越小; 而压力的增大引起离子数增多, 样品表面的离子层厚度  $D$  增大。当  $D > \lambda$  时, 离子在直流电场的作用下射向样品的过程中产生碰撞,  $D$  和  $\lambda$  的差值越大, 碰撞机率越大, 离子的方向性越差, 轰击槽壁的机会增多, 所以产生钻蚀。压力的选取应折中考虑速率与各向异性的矛盾, 实验中选为 1.33~2.00Pa

### 3.5 ICP 功率对刻蚀结果的影响

ICP 功率的作用是离解气体。一般而言, 功率越大, 电子能量越高, 由碰撞而引起的离解率越高, 因此刻蚀速率越高。但功率应该与压力匹配起来使用, 即不能一味地追求高的刻蚀速率而无限地加大功率。若在低压力下, 加大功率会使得掩膜层翘起, 而失去掩蔽作用, 出现各向同性的结果。这是因为  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  在大功率下离解出较多的  $\text{F}^+$ , 它与掩膜层中起粘附

表 1 钝化层中各元素的含量表

元素	重量百分比/%	原子数百分比/%
C	0.240	0.476
O	6.727	10.028
F	35.589	44.674
Ni	8.616	3.500
Al	12.536	11.080
Si	33.048	28.061
Cl	3.243	2.181
总量	100.000	100.000

作用的 Ti 产生化学反应生成挥发性的  $TiF_4$ , 而用 Cr 作为粘附层的情况下则无这种掩膜损伤现象 所以可以断定, 在 ICP 功率较大时,  $CCl_2F_2/O_2$  开始呈现 F 基刻蚀特性 ICP 功率对刻蚀结果的影响可用图 5 定性表示

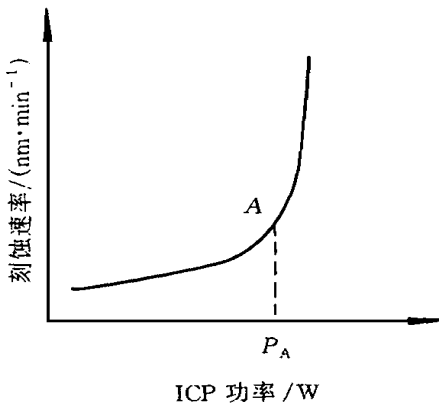


图 5 ICP 功率对刻蚀速率的影响

图中有一拐点 A, 当功率  $P < P_A$  时, 刻蚀特性为 Cl 系, 速率随着功率增加而缓慢上升, 当功率  $P > P_A$  时, 速率急剧上升, TiNi 掩膜层下出现严重的钻蚀 不同的压力,  $P_A$  值不同 压力为 0.66Pa 时,  $P_A$  约为 300W; 压力为 1.33Pa 时,  $P_A$  约为 400W; 压力为 2.66Pa 时,  $P_A$  约为 450W. 当  $P > P_A$  时, 通过反应室顶部的小窗口可看见很亮的荧光

## 4 结论

为了获得具有满意刻蚀结果的气体配比, 进行大量实验是达到这一目标的基础, 而不是基于对刻蚀机理的透彻理解而进行的设计 虽然如此, 但对刻蚀机理的探索有利于这个配比的形成<sup>[8]</sup>.

通过一系列实验, 可以将  $CCl_2F_2/O_2$  的刻蚀机理总结为: 在合适的压力和 ICP 功率范围内,  $CCl_2F_2$  离解出大量的 Cl 粒子和  $CF_x$  粒子, 在后者对 Si 表面的轰击下, 前者与溅射出的 Si 原子反应生成挥发性的  $SiCl_4$ , 产生刻蚀  $O_2$  的加入一方面形成钝化层  $Si_2O_3F_2$  保护侧壁, 另一方面通过消耗  $CF_x$  粒子减少其与 Cl 的再结合而达到加速目的 刻蚀参数(气流、压力、功率等)对刻蚀结果的影响是复杂的, 相互关联的

在大量实验的基础上对各刻蚀参数进行优化, 得到了较满意的 HART's, 图 6(见图版 D)是去掉钝化层的完整的叉指结构 目前的刻蚀速率较慢(200nm/m in), 这个速率与其它资料中的 Cl 系刻蚀速率相比是相当的: 文献[1]中在最佳条件下可达 500nm/m in, 文献[3]中采用了可在低压下产生高浓度等离子体的 ECR 等离子源, 用 5 小时刻出了 2 $\mu$ m 宽, 40 $\mu$ m 深的结构, 平均速率只有 130nm/m in.

总之, 在金属 Ni 掩膜的条件下, 要刻出宽 3 $\mu$ m, 深 15~ 20 $\mu$ m 的叉指结构, 在一定的压力和适当的功率条件下, 选择性不是个大问题 下一步的工作将是在保持各向异性的基础上, 进一步探索提高刻蚀速率的方法

**致谢** 本技术在探索过程中受到了电子部第十三研究所梁春广、赵正平所长的关心和鼓励, 作者深表感谢 十三所 GaAs 中心的高建同志在准备掩膜层时做了大量的工作, 王民娟同志在操作 SEM 时给予了悉心的指导和帮助, 在此也一并表示感谢

## 参 考 文 献

- [ 1 ] V. A. Yunkin, D. Fischer, E. Voges, *Microelectronic Engineering*, 1994, **23**: 373~ 376
- [ 2 ] V. A. Yunkin *et al* , *Microelectronic Engineering*, 1996, **30**: 345~ 348
- [ 3 ] Wen-Han Juan, Stella W. Pang, *J. Microelectromechanical System*, 1996, **5**(1): 18~ 23
- [ 4 ] I W. Rangelow *et al* , *Microelectronic Engineering*, 1986, **5**: 387~ 394
- [ 5 ] I W. Rangelow *et al* , *J. Vac Sci Technol* , 1995, **B13**(6): 2394~ 2399
- [ 6 ] I W. Rangelow *et al* , *Vacuum*, 1995, **46**(12): 1361~ 1369
- [ 7 ] Y. B. Gianchandani *et al* , *J. Microelectromechanical System*, 1992, **1**(2): 77~ 85
- [ 8 ] Henri Jansen, Han Gardeniers *et al* , *J. Micromech Microeng* , 1996, **6**: 14~ 28
- [ 9 ] Shinichi Tachi *et al* , *J. Vac Sci Technol* , 1991, **A9**(3): 796~ 803
- [ 10 ] J. W. Bartha *et al* , *Microelectronic Engineering*, 1995, **27**: 453~ 456
- [ 11 ] R. Legtenberg *et al* , *J. Electrochem. Soc* , 1995, **142**(6): 2020~ 2027.

## High Aspect Ratio Trench Etching of Si Using $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ Gas Mixture

Yao Yahong<sup>1</sup>, Zhao Yongjun<sup>2</sup>, Lü Miao<sup>2</sup>, Pi Shun<sup>1</sup>, Li Jiang<sup>2</sup>, Zhao Yanjun<sup>2</sup>

(1 Precision Instrument Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

(2 The 13th Research Institute, MEI, Shijiazhuang, Shijiazhuang 050002)

Received 6 May 1997, revised manuscript received 29 June 1997

**Abstract** Reactive ion etching of single crystal silicon using a gas mixture of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  and  $\text{O}_2$  in the ICP790 reactor is investigated. The anisotropic etching mechanism is demonstrated based on the X-ray energy dispersion analysis to the passivation layer. The influences of process pressure and ICP power to etching results are discussed. Finally, optimizing the process parameters according to the abundant experiments,  $3\mu\text{m}$ -wide,  $16\mu\text{m}$ -deep trenches are obtained with etching rate of about  $200\text{nm}/\text{min}$ .

**PACC:** 5200F, 5200H, 8100C