

离子注入抗蚀技术

韩阶平 王培大 马俊如 王守武

(中国科学院半导体研究所)

1985年12月31日收到

本文提出了一种新的微图形加工方法——离子注入抗蚀技术。我们发现，当注入到二氧化硅中的离子剂量达到一定值时，只要采用适当的腐蚀方法，注入区的二氧化硅具有很好的抗蚀作用。此结果与文献所报道的离子注入增强腐蚀正好相反。本文研究了不同离子注入剂量、能量与二氧化硅腐蚀速率的关系。找到了较好的工艺条件，腐蚀出了清晰的图形，并对其抗蚀的原因进行了初步探讨。

一、引言

微图形加工技术(如光刻工艺等)，直接影响着半导体器件及大规模集成电路的发展，因此它已成为当前人们探索和研究的重要课题之一。

目前，光刻工艺中腐蚀的方法很多，概括起来有两大类：干法和湿法。当腐蚀的线条宽度 $\leq 3\mu\text{m}$ 时，由于湿法遇到了一系列的问题，所以大量工作已集中在干法腐蚀技术上。干法腐蚀也有多种，如等离子体、离子束和反应离子腐蚀等。新的光刻技术仍在不断涌现。

在光刻中“曝光”和“腐蚀”是两个主要环节，在传统的光刻技术中，“曝光”使感光胶产生图形，“腐蚀”将这种图形转移到衬底上。“曝光”和“腐蚀”作用在两种物质上。把“曝光”直接作用在被腐蚀的物质上，使“曝光”和“腐蚀”作用在同一对象上，这种方法有利于提高分辨率和简化工艺过程。

据报道^[1-3]，用离子选择注入二氧化硅，然后用湿法腐蚀，可加工出正图形，这表明离子注入有增强二氧化硅腐蚀的作用。我们发现注入后的二氧化硅，经适当处理后，注入区的二氧化硅腐蚀速率大大减慢，其结果与前者正好相反。本文介绍的就是这种新工艺——离子注入抗蚀技术。

二、实验方法与结果

1. 实验方法

① 实验条件

基片：单晶硅片在1050°C下，用湿氧氧化一层二氧化硅，其厚度为5000—8000 Å。

离子注入机：自制的普通注入设备(能量：40—140keV)。

催化剂：自配制成的混合物。

厚度测量：催化剂层和二氧化硅膜等的厚度，用 α -台阶仪测量。

腐蚀气体：氮气为载气，通入氢氟酸（北京化工厂生产的化学纯试剂、浓度约42%）溶液中得到的混合气体。

② 工艺流程

实验工艺流程如图1所示。氧化后的硅片上，盖上特制的镂空掩膜。进行离子注入，注入完后取下掩膜，涂上催化剂（~4000 Å），将片子放进专用的腐蚀系统里，片子温度110—120℃，气流量为0.4升/分。腐蚀结束后去掉催化剂，测其腐蚀的深度。

2. 实验结果

① 离子注入后二氧化硅外表观测

当注入离子的剂量较低时，直观观察，注入区与非注入区基本上无差异，但是当注入离子的剂量达到一定值时，两个区的界线十分明显，如图2所示。

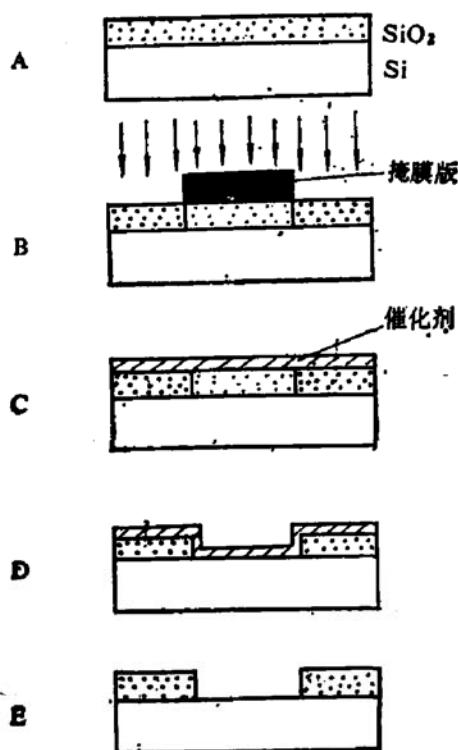


图1 离子注入抗蚀工艺流程
A. 氧化 B. 离子注入 C. 涂催化剂 D. 腐蚀
E. 去催化剂

② 注入离子剂量与二氧化硅腐蚀速率的关系

用不同离子对二氧化硅进行注入，实验结果如图3所示。

从以上结果得知，无论注入那种离子，只要注入离子的剂量达到一定值时，都可

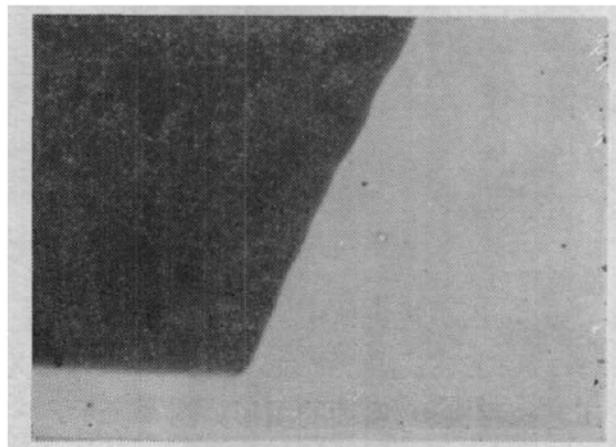


图2 离子选择注入后，注入区与非注入区的二氧化硅表面变化
黑色：注入区 白色：非注入区

以使注入区的二氧化硅具有抗蚀作用。注入区的二氧化硅腐蚀速率，随注入离子剂量的增加而下降，不同的离子使二氧化硅腐蚀速率下降快慢不同。

③ 注入离子的能量与二氧化硅腐蚀速率的关系

我们主要研究了注氮离子的能量与二氧化硅腐蚀速率的关系。实验结果如图4所示。

从图得知，注入区的二氧化硅腐蚀速率与能量的变化无关，而对非注入区略有变化。

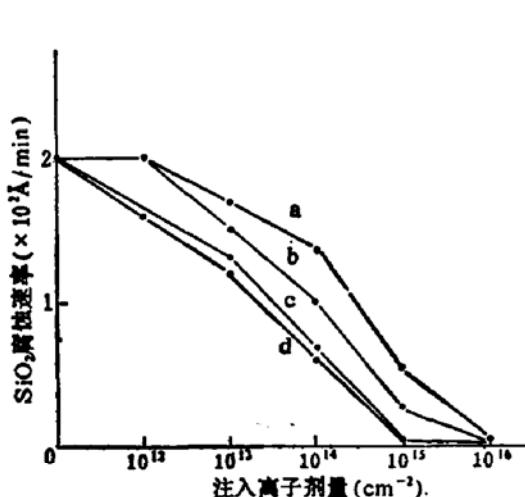


图3 注入离子剂量与二氧化硅腐蚀速率的关系(离子能量 60 keV)

a. 注 H^+ b. 注 B^+ c. 注 N^+ d. 注 P^+

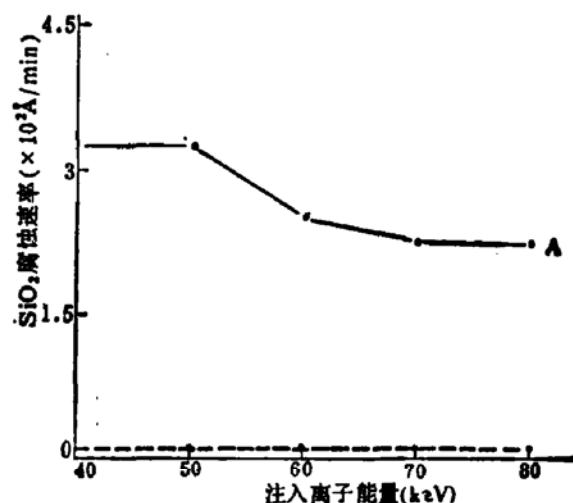


图4 注氮离子的能量与二氧化硅腐蚀速率的关系

(氮离子剂量: 10^{15} cm^{-2})

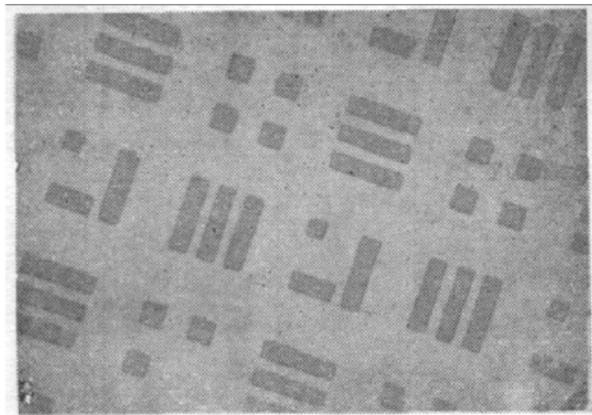


图5 显微镜照片 (5 μm 线宽)

④ 图形的腐蚀

我们选择了能量为 50—60 keV，剂量为 5×10^{15} — $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的氮离子，然后按图 1 工艺流程实验，腐蚀的图形如图 5 所示。

三、讨 论

本文所提出的实验结果是非常有趣的，它与离子注入增强腐蚀的实验结果恰好相反，其原因值得深入探讨。我们的初步看法是：

1. 离子注入抗蚀与增强两者工艺有差异

离子注入增强腐蚀是把注入后的二氧化硅直接投放到氢氟酸溶液中，使腐蚀剂分子与二氧化硅表面直接接触反应，进行腐蚀，即湿法。在这种情况下，注入区的二氧化硅比非注入区腐蚀速率高 8 倍左右，显示了注入增强腐蚀效应。

离子注入抗蚀是将注入后的二氧化硅表面复盖一层催化剂(厚度约4000 Å)，然后将样品放置于含有氟化氢的气氛中进行腐蚀，即干法，在这种情况下，作为腐蚀剂的气态氟化氢分子进入到催化剂的表面内，并扩散到催化剂与二氧化硅的界面处，然后与二氧化硅作用反应，进行腐蚀。注入区与非注入区的腐蚀速率比高达百倍以上。

从这两者的工艺看有明显的差异。其一是，在离子注入抗蚀方法中，在二氧化硅表面涂了一层催化剂。其二是，离子注入抗蚀方法采用的是气相干法，而增强腐蚀则采用的是湿法。从工艺程序上看正是这两个区别导致了截然相反的腐蚀效果。

2. 退火热处理对离子注入抗蚀特性的影响

离子注入抗蚀是在干法条件下发现的，是不是在干法中具有普遍性的规律，则是需要论证的一个非常重要的问题。我们把实验条件略作修正：离子注入后的样品，先进行热处理退火，然后再涂上催化剂，其它实验条件和步骤与前相同。令人有趣的现象是：

- ① 当退火的温度升高时，离子注入抗蚀作用减弱，见图6。在300—500℃之间，注入区与非注入区的二氧化硅腐蚀速率差陡削下降。
- ② 如果我们固定退火温度，例如300℃，改变退火时间，当退火时间≥20分时，同样可见到离子注入抗蚀作用减弱。见图7。

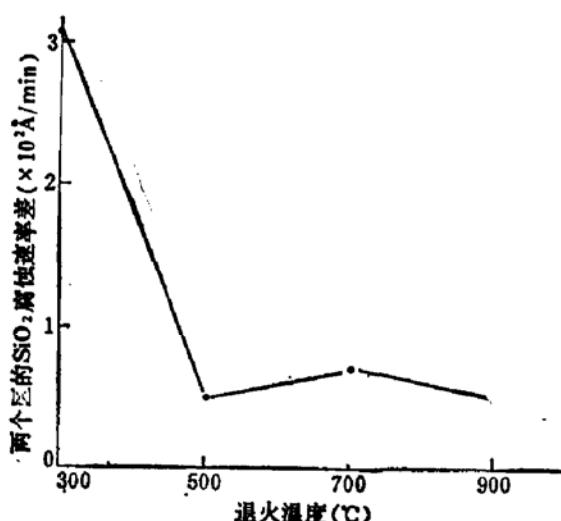


图6 退火温度与两个区（注入区和非注入区）二氧化硅腐蚀速率差的关系
注 N^+ : 60keV, 10^{18} cm^{-2} , 退火时间: 10分。
当退火温度≥500℃时，两者之差则变得很小。

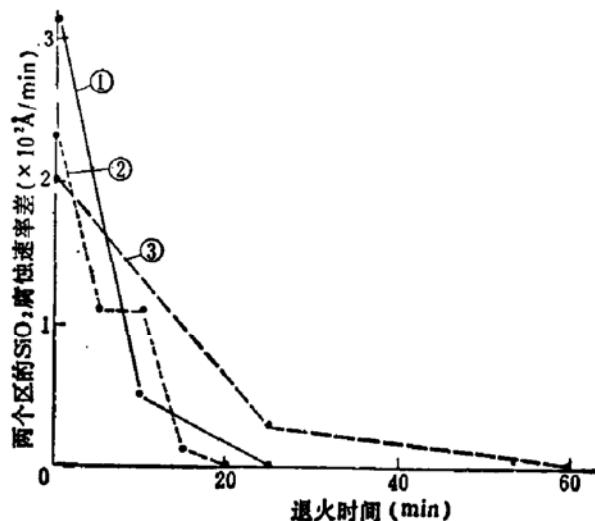


图7 退火时间与两个区的二氧化硅腐蚀速率差的关系
①注 N^+ : 10^{18} cm^{-2} ②注 B^+ : 10^{18} cm^{-2}
③注 P^+ : 10^{14} cm^{-2} 退火温度: 300℃ 注入离子能量: 60keV

退火引起的离子注入抗蚀减弱效应，说明抗蚀只存在于干法腐蚀、离子注入后未经其它处理而复盖有催化剂层的二氧化硅层上。

3. 一种可能的腐蚀反应模式

离子注入后的二氧化硅层表面，通常存在大量的注入引起的损伤，这些损伤层的物理

化学性质与原始表面不同。当二氧化硅表面涂有催化剂后，催化剂分子与损伤区的二氧化硅表面因吸附而在界面处形成一阻挡层，对进入到催化剂层中又扩散到界面处的氟离子起阻挡作用，并使其失去电性，其效果是使腐蚀反应不能进行。在非注入区因没有损伤层所以不存在阻挡层，因而腐蚀可以正常进行。退火热处理离子注入样品，可使损伤层减弱和消失，因而减弱了阻挡层，从而削弱了抗蚀作用。关于阻挡层深入描述有待进一步探讨。

四、结 束 语

我们研制成功了一种新的图形加工技术——离子注入抗蚀工艺。该工艺具有以下优点：工艺简单、设备简易、操作方便和分辨率高等特点。（因受掩膜所限，未能进行细线条腐蚀。）

该工艺所涉及的机理是新颖的，通过实验对离子注入抗蚀的原因提出了初步看法，还需要多方面的实验进行深入探讨。

科技大学汤南生作了大量退火实验。实验过程中得到了徐嘉东、何彩霞、唐克非、杨占坤、胥俊红、寇清江等同志的大力支持，在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] G. Stengl, R. Kaitna, H. Loschner, P. Wolf and R. Sacher. *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1883(1979).
- [2] 中国科学院半导体所 1981—1982 年研究工作报告(简编).
- [3] Susumu NAMBA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. **189**, 175(1981).

Study of Ion Implantation Resisted Etching Technique

Han Jieping, Wang Peida, Ma Junru and Wang Shouwu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A novel technique has been developed for reducing SiO_2 etching rate using ion implantation. Various ions are implanted into SiO_2 layers with different doses. The experimental results show that the higher the dose the lower the etching rate is. The key point of this process is catalyst and dry etching. This result is opposite to the ion implantation enhanced etching by wet method reported by other authors. The advantages of this technique are good selectivity, high resolution, reagent saving and easy operation.