

硅及硅化钽超精细结构的刻蚀

李 建 中

(中国科学院半导体研究所)

I. Adesida 和 E. D. Wolf

(美国亚微米中心)*

1984年11月12日收到

在 SiF_4/Cl_2 混合气体中对 Si 和 TaSi_2 进行了反应离子刻蚀 (RIE) 的研究。得到中等的蚀速和高度的各向异性腐蚀。蚀速和腐蚀断面与气体成分有关，其它工艺参数影响不很大。用一步腐蚀作出了线宽 4000\AA 、间隔 1000\AA 的 $\text{TaSi}_2/\text{poly-Si}$ 多层材料的超精细结构。讨论了本系统的腐蚀机理。

一、引言

近十年来由于超大规模集成技术的发展，使得集成电路具有更复杂的功能、更小的体积，而且性能更高了。这其中多晶硅栅技术在制作超大规模集成电路 (VLSI) 中起着重要的作用。然而，在不断提高器件性能的过程中，多晶硅又有它的局限性。器件的工作速度直接受到多晶硅层的电导率的限制^[1]。近年来在探索足以取代多晶硅的材料方面作了很大努力。难熔金属硅化物（主要是 TaSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 和 TiSi_2 ）由于具有高导电性和稳定性而得到重视，并已有试用^[2,3]。用硅化物取代多晶硅作布线材料可使同样的器件的工作速度提高 10 倍^[3]。采用多晶硅和硅化物多层材料结构，不但可以提高布线电导率，而且还保留了多晶硅工艺的优点^[4]。在器件制作工艺中要采用硅化物，其图形的刻蚀是一个重要的环节。由于硅化物是多元素化合物，其刻蚀特性就不同于硅、铝等单元素材料。不同材料之间的腐蚀相容性在超精细结构的刻蚀中更是一个难题。曾经报道过对 MoSi_2 、 TiSi_2 、 TaSi_2 和 WSi_2 的刻蚀^[5-11]。其中多数使用含氟气体（主要是 CF_4 ）的等离子体腐蚀 (PE) 或反应离子腐蚀 (RIE)^[5-9]，少数采用含氯气体^[10,11]。一般用于刻蚀几个微米的结构还是可行的，但对于接近微米结构的多层材料则由于腐蚀的各向同性和过渡层问题而遇到困难。也曾作过一些改进工作^[12-15]。其中包括采用二步或三步腐蚀的方法，以实现更精细的结构。但都没有从根本上解决问题。要刻蚀超精细结构，各向异性的垂直侧墙腐蚀是最重要的因素。曾经报道使用 SF_6/O_2 的反应离子腐蚀成功地以一步刻蚀作出了 $\text{MoSi}_2/\text{poly-Si}$ 的超精细结构^[16]。该文同时报道了用 SiF_4/Cl_2 混合气体的反应离子刻蚀 $\text{TaSi}_2/\text{poly-Si}$ 所得到的超精细结构。本文将对这种多反应粒子刻蚀工艺作进一步的叙述。采用这种刻蚀方法已成功地以一步刻蚀作成 $\text{TaSi}_2/\text{poly-Si}$ 多层材料的亚微米

* National Research and Resource Facility for Submicron Structures; Cornell University, Ithaca New York 14853, U. S. A.

结构。

二、设备和样品

实验是在平行板型反应离子腐蚀设备中进行的。铝制电极直径 250 mm, 二电极间距为 40 mm。下电极为样品台, 覆盖着聚四氟乙烯板, 并通入循环的热介质以控制电极温度。在全部实验中, 电极保持 60℃。上电极接地, 下电极接 13.56 MHz 的射频电源, 并自动匹配, 保持恒定的输入功率。在真空钟罩外侧, 用电热带缠绕加温以避免装卸样品时吸附潮气。腐蚀气体通过各自的气流系统, 用质量流量阀自动调节流量, 混合后送入真空室。排气系统是机械泵/扩散泵串联机组, 并有油过滤系统。真空室与扩散泵之间装有液氮冷阱。真空室的气压用电容式气压计和冷离子规管测出。每次腐蚀实验在通入腐蚀气体之前都把真空室予抽到 1×10^{-5} torr。

实验用样品包括(100)的 P 型单晶硅、掺磷或不掺杂的多晶硅、溅射淀积的硅化物及其多层材料, 同时还加入 SiO_2 和 Si_3N_4 作对比实验。硅化物在腐蚀前未经热处理。超精细结构样品使用电子束曝光剥离法制作的铝或铬的条纹掩模。微米结构样品则用投影曝光作出的 AZ 1350J 抗蚀胶掩模。

用 Tencor 公司的 α 台阶仪测出腐蚀深度, 并除以腐蚀时间得出平均蚀速。腐蚀条纹断面用扫描电镜观察分析。

三、实验结果

合理选用多种反应粒子, 就有可能抑制横向腐蚀而加强垂直腐蚀。采用分别含有氟和氯的气体混合而成腐蚀气体, 在刻蚀这类多元化合物和多层结构时, 对反应粒子成分的调节和图形刻蚀断面的控制会提供更大的灵活性。本工作采用含氟气体 SiF_4 , 对其腐蚀特性的报道尚不多^[17-19]。采用 Cl_2 是由于它是最单一的含氯气体, 便于使用。对 Si 用 SiF_4/Cl_2 刻蚀可得到无沾污的表面, 这方面的情况已有报道^[20]。

蚀速

首先进行气体成分实验。在固定的腐蚀条件下, 改变两种腐蚀气体的比例, 分析蚀速的变化。图 1 给出了 Si、 TaSi_2 和 SiO_2 、 Si_3N_4 等的蚀速随 SiF_4/Cl_2 气体成分的变化情况。腐蚀条件为气压 30 mtorr、流量 10 sccm、功率 200 W。从图中可看出, Si 和 TaSi_2 的蚀速都随 Cl_2 的含量的增加而单调地增大。 TaSi_2 蚀速的增长幅度更大些。在 100% 的 Cl_2 时蚀速均达到最大值, 对 TaSi_2 为 2360 \AA/min , Si 为 630 \AA/min 。腐蚀气体的成分对 SiO_2 和 Si_3N_4 不产生多大影响。尤其对于 SiO_2 , 在 Cl_2 含量自 0 至 100% 的整个范围内, 保持恒定的蚀速。多晶硅的蚀速与单晶硅的蚀速相差无几(见图 2)。

腐蚀条件对蚀速的影响远小于气体成分的作用。在不同气压、气体流量、输入功率的情况下测量了蚀速的变化。图 3 给出用同等比例的气体 ($\text{SiF}_4/\text{Cl}_2 = 1/1$) 在流量为 10 sccm、功率为 200 W 的情况下蚀速随气压的变化。Si、 SiO_2 和 Si_3N_4 的蚀速在不同

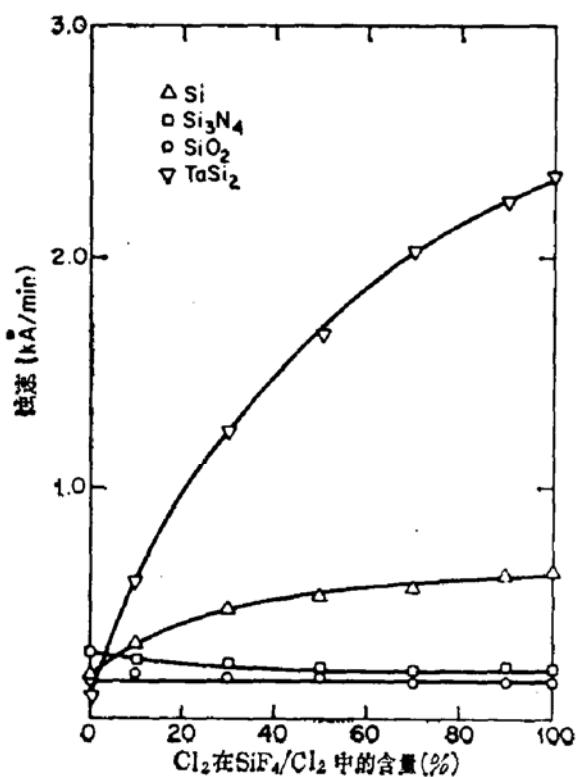


图1 各种材料的蚀速随 Cl_2 在 SiF_4/Cl_2 中的含量的变化。

腐蚀条件: 30 mtorr, 10 sccm, 200 W

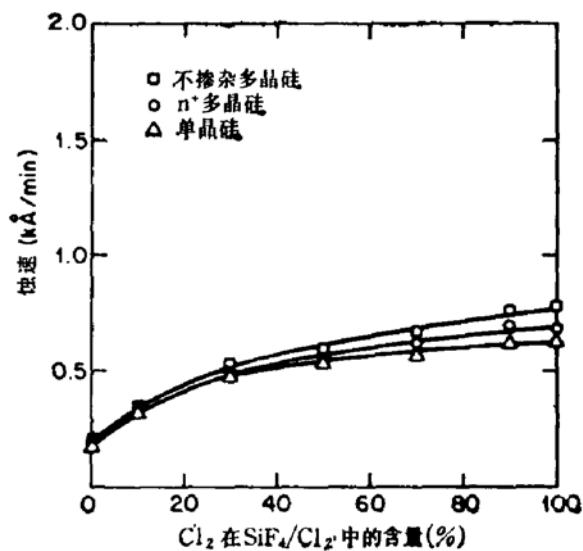


图2 单晶硅和多晶硅的蚀速的比较
(腐蚀条件同图1)

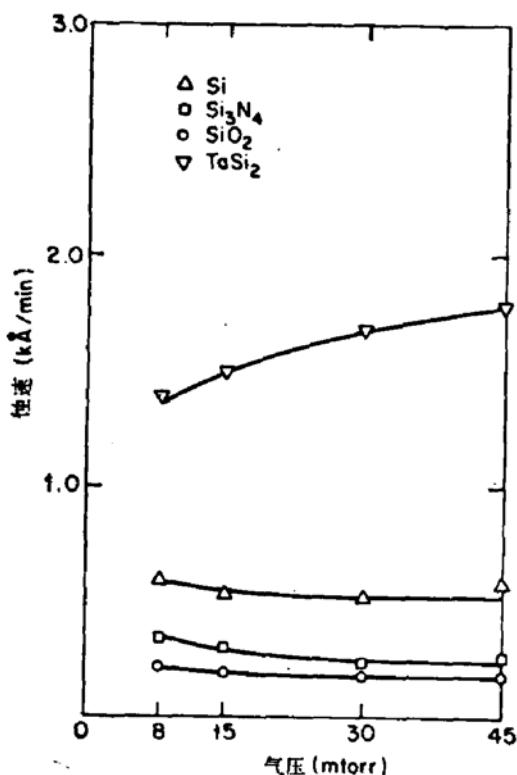


图3 各种材料的蚀速随气压的变化。
腐蚀条件: SiF_4/Cl_2 (5/5) sccm, 200 W

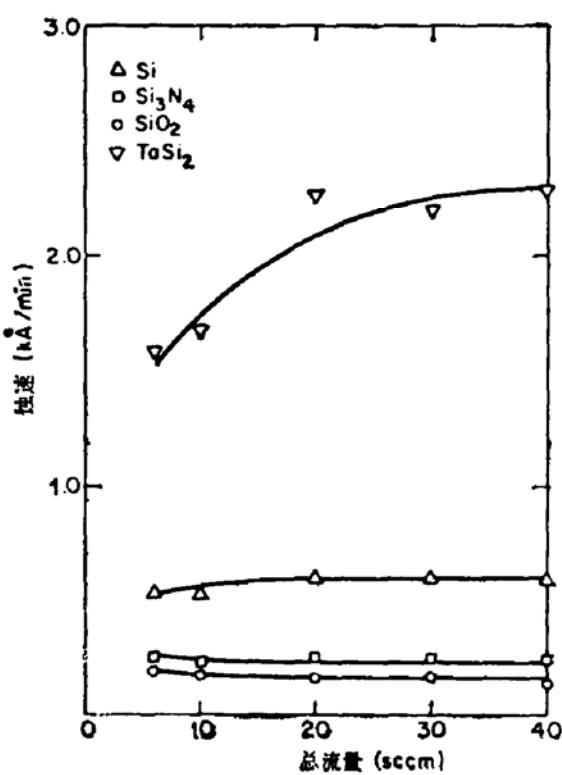


图4 各种材料的蚀速随气体总流量的变化。
腐蚀条件: 50% SiF_4 /50% Cl_2 , 30 mtorr, 200 W

气压下基本上保持不变； $TaSi_2$ 的蚀速在 45 mtorr 时也只比 8 mtorr 时增加 25%。用同等比例的气体，在 30 mtorr 的气压和 200 W 的功率，蚀速随气体流量的变化示于图 4。由图中可看到，在 6 sccm 到 40 sccm 的流量范围内，Si、 Si_3N_4 和 SiO_2 的蚀速也基本上不受流量的影响。对于 $TaSi_2$ ，在这个实验范围内蚀速随流量的增加而有所增大，并在大流量下趋于恒定。蚀速随输入功率的变化的总趋势是功率越大，蚀速越大； $TaSi_2$ 的变化更为显著。图 5 是 1:1 的气体在 30 mtorr 的气压和 6 sccm 的流量下所得到的变化规律。

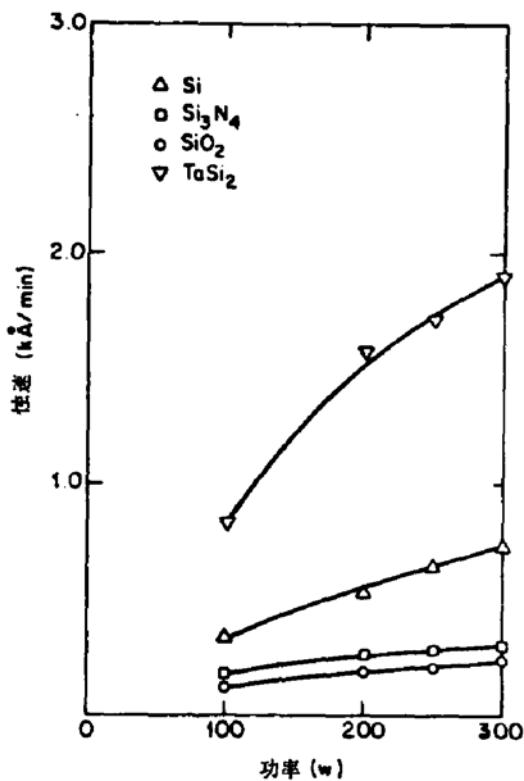


图 5 各种材料的蚀速随输入功率的变化。
腐蚀条件： SiF_4/Cl_2 (3/3) sccm, 30 mtorr

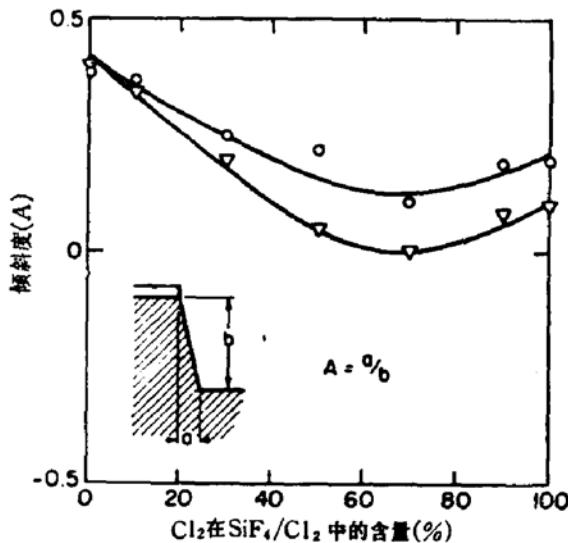


图 6 Si 和 $TaSi_2$ 腐蚀侧墙倾斜度 A 随 Cl_2 含量的变化。腐蚀条件：30 mtorr, 10 sccm, 200 W
○ Si ▽ $TaSi_2$

断面

图形腐蚀断面的控制在制作超精细结构中被认为是最重要的特性要求。虽然在某些情况下要求有凹入的侧墙，但在多数情况下垂直侧墙或侧墙略为外倾的断面是比较理想的。因为结构是如此精细，钻蚀是不容许的。在所进行的腐蚀系统中，可以得到极好的垂直腐蚀性。差不多在所有的条件下，对 Si 和 $TaSi_2$ 都没有钻蚀，都能得到垂直的或略为向外倾的侧墙。图 6 所示是在不同气体成分下，Si 和 $TaSi_2$ 腐蚀断面的变化。图中倾斜度 $A = a/b$ 的定义是侧墙外倾距离与腐蚀深度之比（如图示）。侧墙外倾时 A 为正值，内倾时为负值（这不同于钻蚀，紧靠在掩模下面的材料并不受横向腐蚀）。因此，可以采取适当的气体成分来改变腐蚀断面。图 7（见图版 I）所示是在 Si 样片上所作出线宽 1500 Å 的条形结构。图 8（见图版 I）是 2000 Å 宽的 $TaSi_2$ 条的断面。

通过进一步的实验表明，气压、气体流量和功率等对 Si 和 $TaSi_2$ 的腐蚀断面并不产生很大的影响。这说明工艺参数的宽容度是比较大的，有利于腐蚀条件的选择。腐蚀多

层结构时，在材料的界面处也未见异样。采用 1:1 的气体比例，不用改变腐蚀参数，以一步腐蚀成功地刻蚀了 $TaSi_2/poly-Si$ 多层材料的超精细结构。图 9(见图版 I)是该结构的显微照片。线条宽度为 4000 Å，条纹间隙为 1000 Å，多层材料总厚度为 5000 Å。图中条纹端部变小，这并不是刻蚀的作用，而是电子束曝光所得到的掩模所致。由图中可看到多层材料的垂直腐蚀性。

四、讨 论

虽然有些现象是显然的而且是容易解释的，但由于系统的复杂性致使确切的腐蚀机理尚有待进一步的实验证实。显然， SiF_4 在等离子体中会离解为多种活性粒子： SiF_3^+ 、 SiF_2^- 、 F^+ 和 F^- 。负离子 (SiF_3^- 、 F^-) 由于其极性的关系而对腐蚀不起作用。 Cl^+ 、 Cl_2^+ 和 Cl 原子是由 Cl_2 的电子碰撞离化所产生。在整个腐蚀过程中 F 游离基会是最主要的腐蚀粒子，而其它粒子亦以不同的方式起着作用。用 CF_4 腐蚀 Si 时，检测到表面有碳的沉积物^[21]。同样地， Si 片在 SiF_4 中腐蚀时，由于反应过程的饱和就必然产生过剩的 Si 。这些过剩的 Si 和稳定的反应产物 SiF_2 会沉积在 Si 片上，阻碍腐蚀过程的继续进行。这就是如图 1 中所示， Si 在纯 SiF_4 中蚀速很小的原因。众所周知， Cl 原子在有离子轰击的条件下是 Si 的极好的腐蚀粒子。当腐蚀气体中加入 Cl_2 ，由于 Cl 与沉积的 Si 和 SiF_2 相互作用，生成 $SiCl_4$ 一类的挥发物，去除片子表面的沉积物，而提高 Si 的蚀速。除了在腐蚀过程中不断与沉积的 Si 和 SiF_2 进行反应之外， Cl (和 Cl_2) 还很可能在与 SiF_x (也许还有 Si_2F_y) 的卤化反应中与 F 和 F_2 相竞争。其结果是在等离子体中释放出 F 原子。因此，腐蚀气体中的 Cl_2 含量越多，蚀速就越大。这种机理说明了图 1 中 Si 蚀速随 Cl_2 的含量而单调上升的现象。对于 $TaSi_2$ 来说，虽然由于钽的氟化物具有更高的挥发性而认为 F 游离基是主要的腐蚀粒子，但 Cl 原子也是起着重要作用的。也可以用类似对 Si 蚀速的解释来说明 $TaSi_2$ 蚀速的单调上升现象。当 $TaSi_2$ 在纯 SiF_4 中腐蚀时，材料中的 Ta 和 Si 都要和 F 游离基反应而生成 TaF_5 和 SiF_4 一类化合物，并因 F 的不足而出现沉积物。 Cl_2 的加入就清除了表面沉积层。这说明了加入越多的 Cl_2 ， $TaSi_2$ 的蚀速就越大。

在腐蚀过程中，结构的侧墙若得到钝化保护，就可得到各向异性的腐蚀^[22,23]。采用多种反应粒子，对某些材料就有可能产生腐蚀和钝化的两种相反过程，更便于实现垂直侧墙腐蚀。在所采用的这个多粒子腐蚀系统中，之所以获得各向异性的腐蚀断面，可以认为是由于侧墙有 $TaCl_5$ 一类非挥发性的反应物的钝化作用和 SiF_2 一类非饱和粒子对腐蚀粒子的复合作用。在片子的水平面上的钝化层和非饱和粒子被离子的轰击所清除，而侧墙所受到的轰击就小得多。侧墙一方面受到钝化层的保护，同时，吸附的非饱和粒子会消耗更多起腐蚀作用的 F 游离基。其结果是受离子轰击的地方 (水平面上) 有腐蚀反应，而横向腐蚀很小。侧墙的外倾则取决于在其上的沉积/吸附以及溅射/解吸两个相反过程的对比程度。

五、结 论

采用 SiF_4/Cl_2 混合气体，在阴极上覆盖聚四氟乙烯进行反应离子腐蚀，可对 Si 和

TaSi₂ 作超精细结构的刻蚀。腐蚀气体的成分对腐蚀结果有较大影响；而改变腐蚀参数时，蚀速和腐蚀断面的变化不很大。这对工艺过程提供了方便。实现垂直腐蚀，可能是因为侧墙有钝化层的保护，并吸附着非饱和粒子。不必改变腐蚀参数，可用一步腐蚀制作 TaSi₂/poly-Si 多层材料的超精细结构。

本工作是在美国亚微米中心 (National Research and Resource Facility for Submicron Structures) 进行。得到美国科学基金会的资助和有关人员的协助，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. L. Vossen, *Semiconductor International*, 91 (1981, 9).
- [2] S. P. Muraka, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(4), 775 (1980).
- [3] A. K. Sinha, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 778 (1981).
- [4] H. J. Geipel, Jr., N. Hsieh, M. H. Ishaq, C. W. Koburger, and F. R. White, *IEEE Tr. ED* 27, 1417 (1980).
- [5] F. R. White, C. W. Koburger, H. J. Geipel, and D. L. Harmon, 158th Electrochem. Soc. Mtg., 80-2, 854 (1980).
- [6] Y. Sasaki, O. Ozawa, and S. Kameyama, *IEEE Tr. ED* 27, 1385 (1980).
- [7] A. K. Sinha, W. S. Lindenberger, D. B. Fraser, S. P. Muraka and E. N. Fuls, *IEEE Tr. ED* 27, 1425 (1980).
- [8] T. Mochizuki, T. Tsujimaru, M. Kashiwagi, and Y. Nishi, *IEEE Tr. ED* 27, 1431 (1980).
- [9] T. P. Chow, A. J. Steckl, and R. T. Jerdonek, *IEEE Tr. EDL* 3, 37 (1982).
- [10] K. L. Wang, T. C. Holloway, R. F. Pinizzotto, Z. P. Sobczuk, W. R. Hunter, and A. F. Tasch, Jr., *IEEE Tr. ED* 29, 547 (1982).
- [11] B. Gorowitz, R. Saia, Abstract EMWM-07, 29th Nat. Sym. of the AVS, Baltimore Nov. 1982.
- [12] E. C. Whitcomb, A. B. Jones, *Solid State Technology*, 25, 121 (1982).
- [13] L. M. Ephraph, "Semiconductor Silicon 1981", ed. by H. R. Huff, R. J. Kriegler, p. 301.
- [14] S. Okazaki, T. P. Chow, and A. J. Steckl, *IEEE Tr. ED* 28, 1364 (1981).
- [15] H. J. Mattausch, B. Hasler, and W. Beinvogl, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1, 15 (1983).
- [16] M. Zhang, J. Z. Li, I. Adesida, and E. D. Wolf, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1, 1037 (1983).
- [17] H. Boyd, M. S. Tang, *Solid State Technology*, 22, 133 (1979).
- [18] R. L. Bersin, *Solid State Technology*, 21, 117 (1978).
- [19] E. P. G. T. van de Ven, P. A. Zijlstra, *Plasma Processing*, 81-1, p. 112.
- [20] H. Matsumoto and T. Sugano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, 963 (1983).
- [21] J. W. Coburn, H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 391 (1979).
- [22] R. H. Bruce, *Solid State Technology*, 24, 64 (1981).
- [23] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, D. E. Ibbotson, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1, 23 (1983).

Reactive Ion Etching of Silicon and Tantalum Silicide for Submicron Structures

Li Jianzhong

(Institute of Semiconductor, Academia Sinica)

I. Adesida and E. D. Wolf

(National Research and Resource Facility for
Submicron Structures, Cornell Univ., U.S.A.)

Abstract

Reactive ion etching of silicon and tantalum silicides was investigated using mixtures of SiF_4/Cl_2 . The driven electrode was covered with Teflon and kept at 60°C during processing. Moderate etch-rates and a high degree of anisotropy were obtained. The etch-rates and profiles obtained in this system were observed to be dependent on the gas mixture ratios and were relatively independent of other process parameters. Sub-half-micron structures of Si and TaSi_2 were obtained. Polycide structures of $\text{TaSi}_2/\text{poly-Si}$ with 4000 Å line width and 1000 Å space have been achieved in a single step process. Mechanisms of etching in this system are discussed.