

# CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>和NF<sub>3</sub>反应离子腐蚀硅 表面粗糙度的研究

苏毅

复旦大学物理系, 上海 200433

谭淞生 王渭源

中国科学院上海冶金研究所传感技术联合开放国家实验室, 上海 200050

(1991年8月5日收到; 1992年8月11日收到修改稿)

本文采用 CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub> 和 NF<sub>3</sub> 三种腐蚀气体对硅进行反应离子腐蚀, 研究了腐蚀表面粗糙度与腐蚀工艺条件(气压、射频功率), 附加气体和腐蚀深度等因素之间的关系。并通过 SEM 和 Auger 能谱仪分析, 探讨了引起腐蚀表面粗糙的原因。

PACC: 8160C, 8235, 7920N

## 一、引言

反应离子腐蚀(RIE)工艺因其具有更高的腐蚀方向性, 而为集成电路制作所广泛应用, 取代湿法化学腐蚀, 对介质层、多晶硅及金属布线等材料进行刻蚀。近年来迅速发展的微机械电子系统(MEMS)领域, 也采用此技术, 进行精细结构加工。特别是微型静电马达的准三维加工, 要求各部件间隙很窄( $<2\mu\text{m}$ ), 以确保获得较大的静电力来驱动微型静电马达。分析表明, 微机械结构部件之间的摩擦力, 是阻碍微机械系统运动的主要障碍, 而摩擦力与接触面的粗糙程度紧密相关。RIE 腐蚀表面的粗糙度, 有过一些介绍<sup>[1-3]</sup>, 但未见深入研究的报道。

本文试图通过不同腐蚀气体、不同工艺条件, 对硅进行 RIE 腐蚀, 观察和测量腐蚀表面轮廓, 研究影响腐蚀粗糙的因素, 并探讨其原因。

## 二、实验设备和样品制备

本实验所使用的设备是英国 Oxford 仪器设备公司生产的 80 型平行板双极 RIE 系统, 设备介绍见文献[4]。腐蚀材料是(100)抛光硅片, 按照 IC 工艺对其清洁处理, 蒸厚约为  $1\mu\text{m}$  的铝膜, 经光刻制得铝膜图形, 以作腐蚀硅的掩模。RIE 腐蚀后的样品在 200 型  $\alpha$ -step 台阶仪上测出蚀深和腐蚀表面轮廓, 根据表面轮廓图形求得最高峰和最低谷的差值

以及测量区域内全部起伏的幅度，并计算其均方根值。本文还用扫描电镜(SEM)和俄歇(Auger)能谱仪，对腐蚀表面和剖面的形貌进行详细观察，并对腐蚀表面残留物进行成份分析。

## 二、实验结果与讨论

### 1. 腐蚀表面粗糙度的定义

腐蚀粗糙度是表征腐蚀优劣的一个重要参数，尤其在微机械加工中显得特别重要。与RIE腐蚀的其它特征(均匀性、蚀速和各向异性)一样，表面粗糙度也受腐蚀气体及腐蚀工艺条件的影响，但它们对腐蚀诸特征的影响是不同的。只有综合考虑各方面因素，才能获得较为满意的结果。

RIE粗糙度，在文献中尚没有明确定义。为便于讨论，本文引入描述腐蚀粗糙度的如下两项参数：

$$R = Y_{\max} - Y_{\min},$$

$$\sigma = (\sum (Y_i - Y)^2 / N)^{1/2},$$

其中， $Y_{\max}$  和  $Y_{\min}$  是测量区间内，腐蚀表面起伏的最高峰和最低谷坐标， $Y_i$  是腐蚀表面起伏的各峰或谷坐标， $Y$  是其平均值坐标， $N$  是峰谷数。

图1(见图版 I )是用200型  $\alpha$ -step 台阶仪测绘的腐蚀表面轮廓图。在测量400 $\mu\text{m}$  区间内，呈现出约24对峰谷，此数值显然受台阶仪探针头大小的限制。图中两根垂直虚线，分别对应于最低谷和最高峰的位置。图2(见图版 I )是经  $\text{CF}_4$  腐蚀的表面形貌 SEM 照片，同样反映了腐蚀表面的不平整性。

### 2. 工艺参数对腐蚀粗糙度的影响

#### (1) 蚀深对粗糙度的影响

图1、3(见图版 I )为经  $\text{NF}_3/\text{Ar}$  RIE 腐蚀硅表面轮廓图。在相同工艺条件下，不同蚀深对腐蚀表面粗糙度的影响。两图的横坐标单位相同，纵坐标单位不同，后者是前者的10倍。结果表明：前者较为平坦，峰的起伏很小。当蚀深为3.11 $\mu\text{m}$  时，腐蚀表面最高峰与最低谷之差值  $R=190\text{ \AA}$ ，统计平均值  $\sigma=46.4\text{ \AA}$ ；而后者有一系列高尖峰，峰的起伏明显增大，此时蚀深为14.3 $\mu\text{m}$ ， $R=1535\text{ \AA}$ ， $\sigma=1569\text{ \AA}$ 。可见，粗糙度与蚀深有关，腐蚀越深，粗糙度越大。

#### (2) 腐蚀气体成份对粗糙度的影响

表1汇总了三种腐蚀气体及其工艺条件对粗糙度的影响。在常规腐蚀条件下，采用  $\text{CF}_4$  时，粗糙度最大， $\text{SF}_6$  次之，而采用  $\text{NF}_3$  时，粗糙度最小。由于  $\text{NF}_3$  和  $\text{SF}_6$  的蚀速都比  $\text{CF}_4$  的蚀速大数倍以上<sup>[5]</sup>。因此，从改善腐蚀粗糙度的角度来看，在 RIE 中，采用  $\text{NF}_3$  腐蚀气体对硅材料进行加工成形是比较理想的。当使用同种腐蚀气体时，附加气体对粗糙度也有影响。如：在相同工艺条件和蚀深的情况下，采用  $\text{CF}_4$  附加20%  $\text{O}_2$  时，粗糙度可得到明显改善；附加  $\text{Ar}$  时，粗糙度几乎不受影响。采用  $\text{SF}_6$  时，有无附加  $\text{Ar}$  对粗糙度的影响较为明显，当附加20%  $\text{Ar}$  时，粗糙度明显变大。可见，附加气体对腐蚀表面粗糙度的影响是不同的。

表1 反应离子腐蚀工艺条件对粗糙度的影响

编 号	腐蚀气体	工艺条件			腐蚀深度 (μm)	粗糙度	
		功率(W)	气压(×10 <sup>2</sup> Pa)	温度(℃)		R (Å)	σ
1	CF <sub>4</sub>	100	332.5	20	2.033	1340	276.2
			220				
2	CF <sub>4</sub> :Ar=5:1		同上		2.084	1550	281.6
			220				
3	CF <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> =5:1		同上		2.002	820	158.6
			220				
4	同上	50	13.33	20	1.960	1095	247.3
			220				
5	同上	100	13.33	20	1.235	1200	272.8
			220				
6	同上	50	6.65	20	1.339	1270	265.1
			240				
7	NF <sub>3</sub> :Ar=1:1	100	3.99	10	3.110	190	46.4
			360				
8	同上		同上		14.3	5315	1569
			360				
9	同上	100	6.65	10	2.828	175	38.9
			300				
10	同上	150	1.33	10	0.5916	235	57.6
			460				
11	同上	100	1.33	10	0.6550	125	38.8
			390				
12	SF <sub>6</sub>	100	2.66	10	2.278	295	69.9
			370				
13	SF <sub>6</sub> :Ar=5:1		同上		2.320	935	190.7
			370				
14	同上	150	2.66	10	2.545	990	233.8
			440				
15	同上	100	3.99	10	4.380	350	89.6
			300				

## (3) 射频功率、工作气压对粗糙度的影响

由表1中第10和11两组工艺可知,气压均为1.33Pa,前者使用较大的射频功率,结果表明,虽然前者蚀深略浅,但粗糙度明显增加;又如第13和15两组工艺,功率均为100W,但前者采用较低的工作气压,腐蚀结果表明,虽然前者蚀深较浅,但粗糙度却明显增加。可见,提高射频功率或减小工作气压,都会增加粗糙度。在RIE中,阴极自偏压  $V_{dc}$  与工作气压  $P$  及射频功率  $W$  呈负指数关系,即  $V_{dc} = C \cdot e^{-\alpha P/W}$  ( $C$ 、 $\alpha$  为常数)。增加射频功率和降低工作气压所起的作用是一致的,均使阴极自偏压增高。由此可知,在RIE中,由工艺参数所调节的阴极自偏压越高,腐蚀表面粗糙度越大。

早期工作对等离子腐蚀粗糙度的起因,存在着不同的看法<sup>[1-3]</sup>。D. Bollinger<sup>[1-2]</sup>等从腐蚀反应残余物的讨论出发,认为残余物可作为微观掩模,阻挡住进一步腐蚀,从而在腐蚀区域留下一些尖峰状结构。残余物可以是原始衬底表面的沾污,也可以是腐蚀过程中形

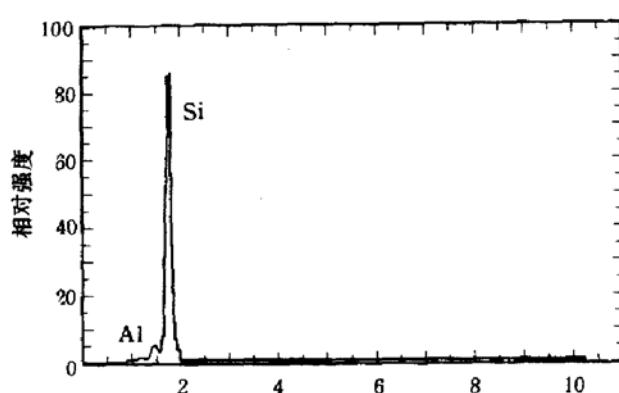


图5 在尖峰区域所作的 SEM 能谱分析图(蚀深为  
7.8μm, 样品同图4)

并再次用 SEM 观察相同部位,发现原来两高峰已被削去了尖顶,留下高约为原来一半的硅丘(见图4(b)).由此可见,在尖峰上半部应是某种残留物.图4(a)中另外几个小峰,经清洗后,并未留下任何痕迹,从而表明这些小峰是刚堆积成的腐蚀残留物,但尚未在硅片表面引起明显的不平整.从残留物所处的深度和形状,都表明所观察到的残留物不可能是原来衬底表面所固有的,而是在离子流冲刷过程中堆积成的,因而呈尖峰状.

本工作曾采用 SEM 和 Auger 能谱仪,对腐蚀表面残留物,进行全成份分析.在 SEM 中,可清晰地观察到腐蚀表面尖峰状颗粒,电子束可聚焦在此区域进行观察.图5是在尖峰区域所测的 SEM 能谱分析图,结果表明该区存在着少量的铝.作为对照,在较平整的腐蚀区域,SEM 能谱分析仅观察到硅的能谱线.由于事先已把腐蚀区域的铝膜去除干净,在尖峰区所探测到的铝,必然是高能离子流轰击铝掩模或阴极铝板所溅落下来的.俄歇能谱(见图6)分析表明:腐蚀表面残留物中还含有 C、N、O 和 F 元素,分别采用  $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$  时,各元素的含量见表2.能谱图中硅的俄歇峰位于 76eV ( $\text{SiO}_2$  中硅的能谱峰),用 Ar 离子减薄 10 分钟后,硅的俄歇峰移至 92eV (单晶硅的俄歇峰),这是由于腐蚀表面暴露在大气中,形成一层自然氧化层的缘故.但经 Ar 离子清洗剥去 1000 Å 的残留物后,仍观察到 C、N、O 和 F 元素,表明上述元素包含于腐蚀产物中.由于掩模铝表面尚留有光刻胶(AZ1350),离子轰击溅射光刻胶可形成 C、N、O 的沾污,腐蚀产物中 F 的成份应来源于电离的腐蚀气体.等离子体腐蚀工艺形成的不挥发聚合物<sup>[6-7]</sup>,在腐蚀反应过程中起着很重要的作用.例如等离子聚合物沉积在腐蚀侧墙,阻碍了侧向腐蚀,提高了腐蚀的各向异性.而沉积在腐蚀表面的聚合物,因受

成的聚合物. Herbert H. Sawin<sup>[3]</sup>认为腐蚀表面化学组成的变化,致使局部蚀速改变,从而造成腐蚀表面粗糙.例如,表面氧化膜的形成,将显著地降低该区的蚀速.上述两种看法有一定道理,但都没有提供确切的实验证据.本工作曾采用 SEM 对硅腐蚀表面进行了详细观察.图4(a)是经  $\text{SF}_6$  腐蚀后的 SEM 剖面照片,该腐蚀区域的深度为 7.8 μm,在图中显示区域内可观察到两个高约为 1.3 μm 的高峰及几个小峰.然后将样品放入磷酸溶液中煮沸清洗,

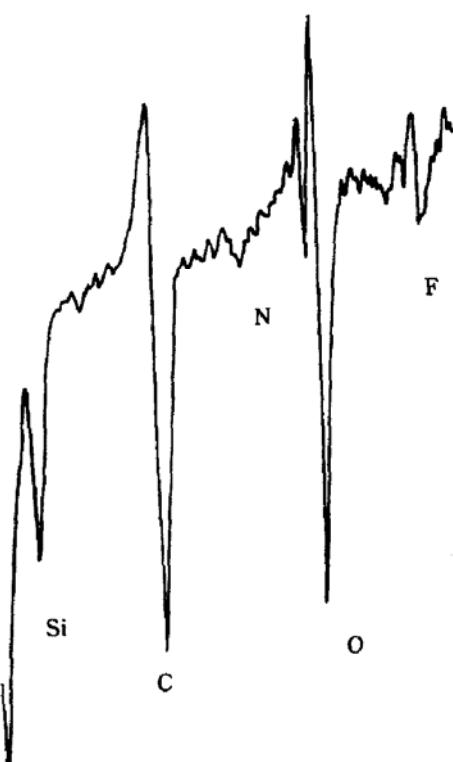


图6 经  $\text{SF}_6$  RIE 腐蚀硅表面的 Auger 能谱分  
析图

离子流的垂直轰击,有被清除的可能,仅留下少量的残留物。

表2 反应离子腐蚀表面的 Auger 能谱分析成份

腐蚀气体	Si	C	F	O	N
$\text{NF}_3$	13.3	54.8	2.9	27	1.8
$\text{CF}_4$	11.3	61.7	2.5	2.6	1.7
$\text{SF}_6$	11.2	59.4	4.2	2.4	2.6

根据上述分析,因受离子轰击而飞溅出来的掩模材料如 Al、Cu<sup>[8]</sup>、光刻胶以及等离子聚合物,所组成的残留物,散落在腐蚀区内形成微观掩模,是引起腐蚀表面不平整的原因。在浅腐蚀时,因离子轰击而飞溅出来的光刻胶,对腐蚀的掩蔽作用不强,因而腐蚀表面较为平整,表面粗糙度较小;随着腐蚀时间增长,光刻胶被减薄至铝掩模暴露时,因离子轰击而飞溅出来的铝,散落到腐蚀表面充当二次掩模,粗糙度就明显增加。阴极自偏压越高,离子轰击能量越大,溅射物越多,腐蚀表面也越粗糙。正如上述测试和分析表明,腐蚀表面残留物的主要成份是 C、N、F 和 O 等组成的有机物及微量溅射铝掩模。等离子氧,有助于去除这层残留物,因此,在腐蚀气体中加氧,可改善腐蚀表面粗糙度。

#### 四、总结

随着反应离子腐蚀应用领域的扩大,特别是在刻蚀微机械结构部件方面,腐蚀粗糙度已成为一个重要的表征参数。本工作系统地研究了腐蚀工艺参数(包括蚀深、气体成份、射频功率和工作气压)对粗糙度的影响。实验结果表明:随着蚀深的增加,表面粗糙度也相应地增大,增加射频功率和降低工作气压均提高阴极自偏压,其结果导致表面粗糙度的增大。本工作用 SEM 在腐蚀区域表面,观察到尖峰状的突出物,虽然图象的衬度,不足以直接分辨其组成成份。但通过清洗前、后所摄 SEM 照片的对比,以及 SEM 和 Auger 能谱分析结果,表明尖峰的上半部,是由等离子聚合物、离子轰击飞溅物所组成的残留物,在腐蚀表面起微观掩模作用,从而引起腐蚀表面局部区域的不平整。腐蚀时,在一区域的残留物受离子轰击而逐渐减薄甚至完全去除;同时在另一区域,形成新的残留物积累,从而导致腐蚀表面起伏。比较  $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$  和  $\text{NF}_3$  三种腐蚀气体,从提高蚀速和降低表面粗糙度的角度来考虑,采用  $\text{NF}_3$  腐蚀气体为最佳,并在兼顾上述三方面因素的情况下,获得了较佳的腐蚀工艺。

#### 参 考 文 献

- [1] D. Bollinger, S. Lida and O. Matsumoto, *Solid State Technology*, 27(6), 167(1984).
- [2] D. J. Thomas, P. Southworth, M. C. Flowers, R. Greet, *J. Vac. Sci. & Technol.*, 29(8), 516(1990).
- [3] Herbert H. Sawin, *Solid State Technology*, 28(4), 211(1985).
- [4] 李建中,陈纪英,半导体学报,12(4),231(1991).
- [5] 苏毅,微执行器基础元件——微齿轮——的研制,硕士论文,中国科学院上海冶金研究所,1990年2月.
- [6] Anand J. Bariya, Curtis W. Frank, James P. McVittie, *J. Electrochem. Soc.*, 137(8), 2575(1990).

- [7] Corey Mullins, *Solid State Technol.*, **25**(8), 88(1982).  
[8] Y. Tzeng, T. H. Lin and J. Waddell *J. Electrochem. Soc.*, **137**(8), 2612(1990).

## Roughness of the Reactive Ion Etched Silicon Surface by $\text{CF}_4$ , $\text{SF}_6$ and $\text{NF}_3$

\* Su Yi, Tan Songsheng and Wang Weiyuan

\* Fudan University, physics department, Shanghai 200433

National Laboratories of Transducer Technology,

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 5 August 1991; revised manuscript received 14 August 1992)

### Abstract

Silicon wafers with aluminum pattern were etched by  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  and  $\text{NF}_3$  in a reactive ion etching system. The surface roughness in the etched area was related to process parameters (pressure, r. f. power), additional gases, etched depth and so on. This paper also discusses the reason which causes the surface roughness during the etching process and presents the results of SEM and Auger analyses.

PACC: 8160C, 8235, 7920N