

# 同步辐射光激励的二氧化硅薄膜刻蚀研究\*

王长顺<sup>1)†</sup> 潘 煦<sup>1)</sup> Urisu Tsuneo<sup>2)</sup>

1) 上海交通大学物理系, 上海 200240)

2) (Institute for Molecular Science, Okazaki, 444-8585, Japan)

(2006 年 3 月 28 日收到, 2006 年 4 月 10 日收到修改稿)

利用热氧化法在硅晶片上生长  $\text{SiO}_2$  薄膜, 结合光刻和磁控溅射技术在  $\text{SiO}_2$  薄膜表面制备接触型钴掩模, 通过掩模方法在硅表面开展了同步辐射光激励的表面刻蚀研究, 在室温下制备了  $\text{SiO}_2$  薄膜的刻蚀图样. 实验结果表明: 在同步辐射光照射下, 通入  $\text{SF}_6$  气体可以有效地对  $\text{SiO}_2$  薄膜进行各向异性刻蚀, 并在一定的气压范围内, 刻蚀率随  $\text{SF}_6$  气体浓度的增加而增加, 随样品温度的下降而升高; 如果在同步辐射光照射下, 用  $\text{SF}_6$  和  $\text{O}_2$  的混合气体作为反应气体, 刻蚀过程将停止在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面, 即不对硅刻蚀, 实现了同步辐射对硅和二氧化硅两种材料的选择性刻蚀; 另外, 钴表现出强的抗刻蚀能力, 是一种理想的同步辐射光掩模材料.

关键词: 同步辐射刻蚀, 接触型钴掩模, 二氧化硅薄膜

PACC: 8160C, 8250G, 2920L

## 1. 引 言

从集成到大规模集成到超大规模集成技术的迅猛发展, 显示制造技术必将沿着“越来越小”的方向发展. 极端远紫外光刻工艺 (EUVL) 被认为是下一代芯片工艺的核心技术, 光刻工艺决定了芯片工艺所能达到的最小尺寸, 而这个最小尺度主要是由光刻工艺所用光源的波长决定. 芯片工艺所用的光源从可见光过渡到紫外、远紫外, 最后连远紫外的光源都无法满足技术的要求, EUVL 芯片工艺技术也就应运而生. 新一代高性能的加工光源为包含极端紫外的同步辐射.

对于开展硅表面的微加工, 同步辐射 (synchrotron radiation) 是一种理想的光源, 它是继电光源、X 射线源、激光光源之后的第四种光源, 具有从远红外到 X 射线范围内的连续光谱、高强度、高度准直、高度极化、特性可精确控制等优异性能的脉冲光源, 可以开展其他光源无法实现的许多前沿研究<sup>[1-7]</sup>. 同步辐射被比作加工微观世界的一把锋利的“刀”, 同步辐射 X 射线光刻技术是深亚微米、纳米复杂图形、X 射线衍射光学元件等最为有效的先

进加工方法之一. 国家同步辐射实验室用 X 射线光刻技术刻蚀出线宽为  $5\mu\text{m}$ , 高为  $150\mu\text{m}$ , 高宽比达到 30 的光刻胶图形, 并通过倾斜和三次旋转曝光工艺获得类似脚手架的三维复杂图形<sup>[8]</sup>; 北京同步辐射实验室 LIGA 站得到厚度  $11\mu\text{m}$ 、线宽  $0.5\mu\text{m}$ , 深宽比为 22 的刻蚀结果, 并合作研制出高线密度钛特征线的波带片<sup>[9]</sup>. 这些工作所选用的刻蚀材料大都为光刻胶 (Su-8) 或金属材料, 迄今为止, 还未对硅和二氧化硅进行同步辐射刻蚀研究.

对于硅表面的同步辐射刻蚀, 日本的宇理须恒雄在国际上率先开展了同步辐射刻蚀  $\text{SiO}_2$  薄膜的研究. 在同步辐射光激励下用  $\text{SF}_6$  作为反应气体, 在室温下实现了对  $\text{SiO}_2$  薄膜的刻蚀. 同步辐射光激励的表面刻蚀, 因其具有极高的空间分辨率、很好的材料选择性、各向异性刻蚀、低表面损伤、清洁的刻蚀环境等独特的优点而受到人们的青睐<sup>[10-13]</sup>. 基于硅表面的同步辐射光刻蚀, 近年来在生物传感器及场效应管制作、微电子学、表面修饰等方面得到了应用<sup>[14-20]</sup>. 到目前为止, 这方面的研究大多集中在新现象的探索和结果表征方面, 存在的主要问题是刻蚀率低, 一般小于  $3\text{nm}/100\text{mA min}$ , 不便于大规模推广应用, 且刻蚀机理还不十分清楚. 本文拟利用新型

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60177003, 10675083) 及上海应用材料研究和发基金 (批准号: D416) 资助的课题.

† E-mail: cswang@sjtu.edu.cn

接触掩模,开展同步辐射光激励的  $\text{SiO}_2$  薄膜刻蚀研究.通过优化反应气体浓度和降低样品温度,提高刻蚀率,在硅晶表面制备  $\text{SiO}_2$  薄膜刻蚀图样.

## 2. 同步辐射光激励的表面刻蚀

同步辐射光刻蚀二氧化硅薄膜的原理过程如图 1 所示.

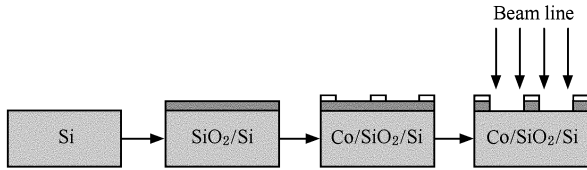


图 1 同步辐射光刻蚀过程示意图

第一步,硅晶片表面清洗.将硅晶片切割成  $12\text{mm} \times 12\text{mm}$  的方块,首先经过严格的超声波湿洗(去离子水,丙酮,乙醇,以及硫酸、盐酸、过氧水混合液等)和干洗(紫外光照射),彻底清除硅晶片 Si(100)表面的污染物,然后用稀释的 HF 溶液去掉硅表面的本生氧化物,获得清洁的硅晶表面.

第二步,制备二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )薄膜.在一定的氧气环境中加热氧化清洁的硅晶片,在硅表面制备几十到几百纳米厚度的  $\text{SiO}_2$  薄膜.用椭偏仪测得,  $1000^\circ\text{C}$  条件下氧化 10h 生长的  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度为  $220 \pm 10\text{nm}$ .

第三步,制备接触型掩模.我们选择 Co 作为同步辐射光刻蚀掩模材料.首先,利用光刻(lithography)工艺在  $\text{SiO}_2$  薄膜表面制备光刻胶图样,然后利用磁控溅射(RF-magnetron sputtering)技术在光刻胶图样上沉积 Co 薄膜,最后用丙酮超声清洗,剥离(lift-off)光刻胶上面的 Co 薄膜,获得  $\text{SiO}_2$  薄膜表面的接触型 Co 掩模.如图 2 所示为钴掩模在二氧化硅表面的 CCD 照片.利用台阶仪(step profile meter)测得钴掩模的厚度为  $145\text{nm}$ .

第四步,同步辐射光刻蚀  $\text{SiO}_2$  薄膜.同步辐射光激励的表面刻蚀实验是在日本国立研究机构分子科学研究所同步辐射装置(UVSOR)的 BL-4A2 上进行的,该装置存储环中光束电流约为  $200\text{mA}$ ,光束直径约为  $9\text{mm}$ .利用多级抽气真空系统,使刻蚀腔和存储环之间保持比较大的压力差,同步辐射光未经任何窗口直接照射到样品上,调节样品位置,让光束垂直入射到二氧化硅薄膜表面.用  $\text{SF}_6$  或者  $\text{SF}_6$  和

$\text{O}_2$  的混合气体作为反应气体,在不同反应气体浓度和样品温度下考察同步辐射对  $\text{SiO}_2$  薄膜的刻蚀过程.制备不同尺度、多种结构的同步辐射光刻蚀图案.

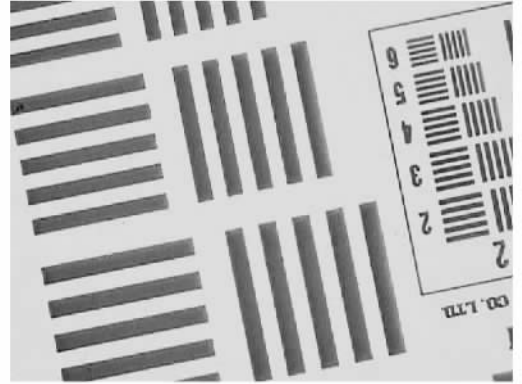


图 2 微米尺度的接触型钴掩模

## 3. 结果与讨论

实验结果表明:1)室温下用  $\text{SF}_6$  作为反应气体,同步辐射光照射可以有效地刻蚀  $\text{SiO}_2$  薄膜,并且刻蚀过程仅在光束方向上进行,而未被照射的区域没有发现刻蚀现象发生,如图 3 所示.图 3 为部分刻蚀图样的 CCD 照片,放大倍数约为 80.实验中,将没有覆盖掩模的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  样品放置在充有  $\text{SF}_6$  气体的刻蚀腔中,室温下用同步辐射光直接照射.为彻底刻蚀同步辐射光照射区域的  $\text{SiO}_2$  薄膜,照射量选为  $10000\text{mA}\cdot\text{min}$ .照片显示同步辐射光刻蚀表面洁净、平坦,刻蚀边沿陡峭.2)如果不通入反应气体  $\text{SF}_6$ ,仅仅用同步辐射光照射,室温下未发现 Si 和  $\text{SiO}_2$  薄膜被刻蚀.3)在一定的气压范围内,刻蚀率随刻蚀气体( $\text{SF}_6$ )的浓度增加而增加,随样品温度的下降而升高.同步辐射对  $\text{SiO}_2$  薄膜的刻蚀率随样品温度变化关系如图 4 所示.实验中,利用干冰(dry ice)来降低温度,通过调节基板后面加热器的电流来控制样品温度,在  $-30^\circ\text{C}$ — $200^\circ\text{C}$  间测量刻蚀率随样品温度的变化关系.通过优化刻蚀条件,获得  $3.6\text{nm}/100\text{mA}$  的刻蚀率.该结果远大于 Hirano 等人报道的刻蚀率 ( $0.47\text{nm}/100\text{mA}$ )<sup>[11]</sup>.4)实验发现,在反应气体  $\text{SF}_6$  中加入少量的  $\text{O}_2$ ,可以在硅表面形成保护层,阻碍同步辐射光对硅晶片的刻蚀,即刻蚀过程会在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面上停止.5)经过同步辐射刻蚀实验,钴掩模的表面仍然均匀平坦,说明钴薄膜对同步辐射光以及刻

蚀气体具有高的抗蚀能力,是一种比较理想的刻蚀掩膜材料.对于制备  $\text{SiO}_2$  薄膜的同步辐射刻蚀图样,掩膜材料的选择非常重要.在  $100\text{eV}$  附近同步辐射光子的激励下,由于二氧化硅中硅  $2p$  内层电子的激发,同步辐射光对二氧化硅薄膜具有较高的激发和光解作用<sup>[13,21]</sup>.而钴对  $100\text{eV}$  附近的光子不仅具有大的吸收率<sup>[22]</sup>,而且表现出强的抗刻蚀能力.利用扫描电子显微镜(SEM)对刻蚀图样进行了表征,如图5所示.对应于该数据,同步辐射光照射量为  $8000\text{ mA min}$ ,  $\text{SF}_6$  和  $\text{O}_2$  的压力分别控制在  $6.665\text{ Pa}$  和  $0.266\text{ Pa}$ .

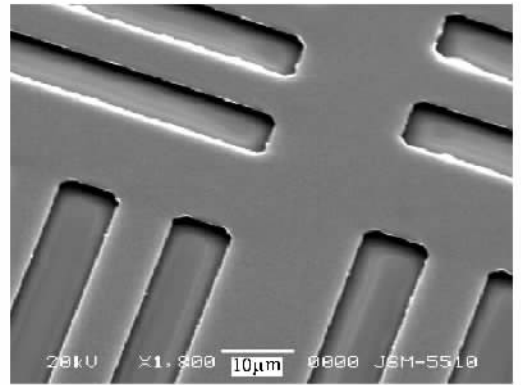


图5 同步辐射光刻蚀图案

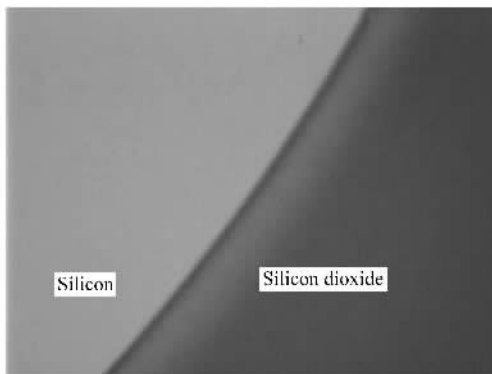


图3 在未用掩膜的情况下同步辐射刻蚀图样

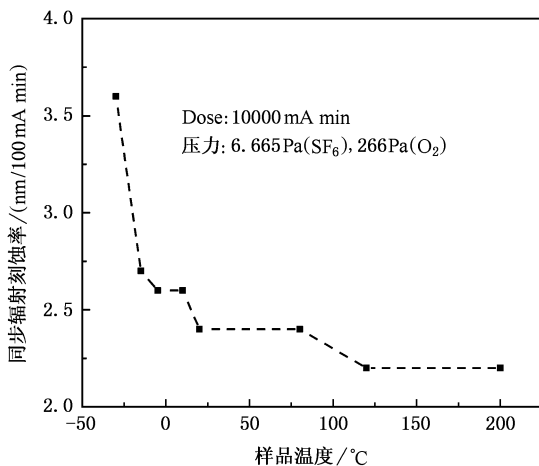


图4 同步辐射刻蚀率随样品温度的变化

在同步辐射光激励下,刻蚀过程会产生很多的原子团碎片、原子、离子等,同时伴随多种可能的化学反应,因此,同步辐射光激励的表面刻蚀过程是极其复杂的.实验发现室温下如果不通入反应气体  $\text{SF}_6$ ,仅仅用同步辐射光照射,不能对  $\text{Si}$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜进行刻蚀.而 Akazawa 等人通过升高基板温度,直接

用同步辐射光照射刻蚀了  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ),但条件是将样品温度升高到  $700^\circ\text{C}$  以上<sup>[23]</sup>.在室温下,关于同步辐射光激励的  $\text{SiO}_2$  薄膜表面刻蚀,主要有两种刻蚀机理<sup>[10,24]</sup>:一种为气相光化学反应模型,另一种为表面光化学反应模型.前者导致各向同性刻蚀,与表面是否受光照射无关;而后者将导致各向异性表面刻蚀,刻蚀过程仅发生在同步辐射光照射区域,并在光束方向上进行.本文的实验结果显示,材料的表面激发和随后的化学反应在刻蚀过程中起到重要的作用,即遵从表面光化学机理.在同步辐射高能光子作用下,  $\text{SiO}_2$  分子被激发到一个激发态,  $\text{SF}_6$  分子通过吸收同步辐射光产生出  $\text{F}$  离子.处于激发态的  $\text{SiO}_2$  分子和  $\text{F}$  离子进行反应产生气态的  $\text{O}_2$  和  $\text{SiF}_4$ ,实现刻蚀过程.由于表面光化学反应,表面激发在刻蚀过程中占主导作用,导致各向异性刻蚀,没有出现侧凹(undercutting)现象.如果在刻蚀气体  $\text{SF}_6$  中加入微量的  $\text{O}_2$ ,由于在硅表面会形成保护层,阻碍对硅晶片的刻蚀,可实现硅和二氧化硅的选择性刻蚀,这完全不同于利用等离子体刻蚀硅和二氧化硅的刻蚀过程.在  $\text{SF}_6$  和  $\text{O}_2$  混合气体组成的等离子体刻蚀系统中,硅的刻蚀率是  $\text{SiO}_2$  的 10 倍<sup>[25]</sup>.在  $\text{SF}_6$  和  $\text{O}_2$  组成的混合气体中,同步辐射光刻蚀硅和二氧化硅两种材料的不同行为, Takahashi 等人曾报道过类似的结果<sup>[18]</sup>,并用反应中心淬灭机理解释了选择性刻蚀过程.

同步辐射光激励的表面刻蚀的刻蚀率依赖于同步辐射光在刻蚀表面的强度、刻蚀表面反应气体的密度、及被刻蚀样品的温度等.实验发现,在一定的气压范围内,刻蚀率随刻蚀气体( $\text{SF}_6$ )的浓度增加而增加,随样品温度的下降而升高.从机理过程来看,

刻蚀率与处于激发态的  $\text{SiO}_2$  分子的状况和吸附在样品表面的 F 离子的密度有关。 $\text{SiO}_2$  分子的激发态有一定的寿命,即经过一段时间后,激发态的  $\text{SiO}_2$  分子会通过弛豫过程返回到基态。在该寿命内,激发态的  $\text{SiO}_2$  分子和 F 离子进行反应,导致  $\text{SiO}_2$  分子的分解和蒸发。F 离子的表面密度依赖于  $\text{SF}_6$  的气压及同步辐射光强度。刻蚀率随  $\text{SF}_6$  气压的变化关系比较直观,但条件是在比较低的气压范围内,即由于气体吸收所引起的同步辐射光强度减小可以忽略。在相对高的气压范围内,由于气体吸收,导致入射到刻蚀表面的同步辐射光强度明显降低,刻蚀率随刻蚀气体气压的增高会出现饱和甚至下降的现象。而有关刻蚀率随样品温度变化关系的物理机理,目前还不是十分清楚。 $\text{SiO}_2$  分子的激发态寿命可能与样品温度有关系,然而,确切的变化关系还没有测定,同步辐射的刻蚀率也有待进一步提高,这方面的研究仍在继续之中。

基于硅表面的同步辐射刻蚀,具有极高的空间分辨率、很好的材料选择性、各向异性刻蚀、低表面损伤、清洁的刻蚀环境等优点。利用同步辐射光激励的硅表面刻蚀技术,可以精细雕刻超大规模集成电路,使器件尺寸缩小到纳米尺度,极大提高集成电路

的集成度。硅半导体无疑是现代微电子产业的基石,而硅基生物传感、硅基纳米材料、硅基薄膜、硅基光电子等领域的研究成为国内外学术界和产业部门竞相关注的热点。同步辐射光激励的硅表面刻蚀技术以其独特的优点和性能,在微纳米尺度加工和制作硅基生物医学装置方面将显示出巨大的优势,具有广阔的应用前景。

## 4. 结 论

利用同步辐射光激励的表面刻蚀,在室温下开展了同步辐射光刻蚀  $\text{SiO}_2$  薄膜的实验研究。其中反应气体为  $\text{SF}_6$  和  $\text{O}_2$  的混合气体,在反应气体中加入  $\text{O}_2$  可使刻蚀过程停止在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面。考察了反应气体浓度及样品温度对刻蚀率的影响,通过优化刻蚀条件,提高刻蚀率近一个数量级。刻蚀机理为同步辐射光激励的表面光化学反应,刻蚀过程是各向异性的。利用接触型钴掩模,在硅表面制备了  $\text{SiO}_2$  薄膜的同步辐射刻蚀图样。同时,实验表面钴是一种理想的同步辐射光掩模材料。若以硅晶片刻蚀图样为模板开展的相关应用,直接解决了与微电子技术的集合和兼容问题,将具有十分重要的意义。

- [1] Sun M H, Zhao T X, Jia C Y, Xu P S, Lu E D, Hsu C C, Ji H 2005 *Appl. Sur. Sci.* **249** 340
- [2] Liu B, Shi C S, Qi Z M, Fu Y B, Zhang G B, Chen J M, Shen DZ 2005 *Journal of Luminescence* **115** 39
- [3] Xiao J H, Tian Y L, Huang W X, Yin S T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **373** 136
- [4] Zhang P, Liu G, Tian Y C, Tian X H 2005 *Sensors and Actuators A* **118** 338
- [5] Cheng Y, Chen C N, Chieng C C, Tseng F G, Sheu J T 2003 *Microsyst. Technol.* **9** 163
- [6] Huang W X, Yuan Q X, Tian Y L, Zhu P P, Jiang X M, Wang J Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 677 (in Chinese)[黄万霞、袁清习、田玉莲、朱佩平、姜晓明、王越 2005 物理学报 **54** 677]
- [7] Katoh T, Nishi N, Fukagawa M, Ueno H, Sugiyama S 2001 *Sensors and Actuators A* **89** 10
- [8] <http://www.nslr.ustc.edu.cn/5search.html>
- [9] <http://www.ihep.ac.cn/bsrf/news/news18.htm>
- [10] Urisu T, Kyuragi K 1987 *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** 1436
- [11] Hirano S, Yoshigoe A, Nagasono M, Mase K, Ohara J, Nonogaki Y, Takeda Y, Urisu T 1998 *J. Synchrotron Rad.* **5** 1363
- [12] Urisu T, Kyuragi H, Utsumi Y, Takahashi J I, Mamoru Kitamura 1989 *Rev. Sci. Instrum.* **60** 2157
- [13] Akazawa H, Takahashi J, Utsumi Y, Kawashima I, Urisu T 1991 *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 2653
- [14] More S D, Graaf H, Baune M, Wang C S, Urisu T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 4390
- [15] Wang C S, More S D, Wang Z H, Yamamura S, Nonogaki Y, Urisu T 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 818
- [16] Ogawa T, Mochiji K, Ochiai I, Yamamoto S, Tanaka K 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 4680
- [17] Nakazawa M, Sekiyama H 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2108
- [18] Takahashi J, Utsumi Y, Urisu T 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2958
- [19] Zhang M, Desai T, Ferrari M 1998 *Biomaterials* **19** 953
- [20] Rahman M M, Nonogaki Y, Tero R, Kim YH, Uno H, Zhang Z L, Yano T, Aoyama M, Sasaki R, Nagai H, Yoshida M, Urisu T 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L1207
- [21] Zhang W H, Xu R Q, Li J M 2003 *Chin. Phys.* **12** 275
- [22] Henke B L, Lee P, Tanaka T J, Shimabukuro R L, Fujikawa B K 1982 *Atom. Data Nucl. Data Tables* **27** 1
- [23] Akazawa H 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12386
- [24] Kitamura O, Goto T, Terakado S, Suzuki S, Sekitani T, Tanaka K 1994 *Appl. Sur. Sci.* **79/80** 122
- [25] Ninomiya K, Suzuki K, Nishimatsu S, Okada O 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1459

# Synchrotron radiation stimulated etching of SiO<sub>2</sub> thin films<sup>\*</sup>

Wang Chang-Shun<sup>1)†</sup> Pan Xu<sup>1)</sup> Urisu Tsuneo<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*

<sup>2)</sup> *Institute for Molecular Science, Okazaki, 444-8585, Japan*

( Received 28 March 2006 ; revised manuscript received 10 April 2006 )

## Abstract

The synchrotron radiation (SR) stimulated etching of SiO<sub>2</sub> thin film surface was investigated with a contact cobalt mask, and the etched pattern of SiO<sub>2</sub> thin films on silicon was made. The SiO<sub>2</sub> thin film was grown on silicon surface by thermal oxidation. The contact cobalt mask was fabricated on SiO<sub>2</sub> thin film by combining the techniques of photolithography and RF-magnetron sputtering. In the experiment, the anisotropic etching of SiO<sub>2</sub> was effectively achieved by SR radiation with SF<sub>6</sub> as the reaction gas. The etching rate increased with increasing gas pressure of SF<sub>6</sub> in a certain range, and with decreasing the substrate temperature. Under SR irradiation with flowing SF<sub>6</sub> and O<sub>2</sub> did not etch the silicon crystal and the etching stopped completely at the SiO<sub>2</sub>/Si interface. Furthermore, the Co provided high resistance against the SR etching, indicating that Co is an ideal mask material for the synchrotron radiation stimulated etching.

**Keywords** : synchrotron radiation etching, contact cobalt mask, SiO<sub>2</sub> thin film

**PACC** : 8160C, 8250G, 2920L

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60177003, 10675083 ) and the Applied Materials Shanghai Research & Development Fund ( Grant No. 0416 ).

<sup>†</sup> E-mail : cswang@sjtu.edu.cn