

β -SiC 薄膜在 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 中的 等离子体刻蚀研究^{*}

柴常春 杨银堂 李跃进 贾护军 姬慧莲

(西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

(1998 年 7 月 28 日收到; 1998 年 9 月 7 日收到修改稿)

以 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 为刻蚀气体, 采用等离子体刻蚀工艺成功地对化学气相淀积工艺制备的 β -SiC 单晶薄膜进行了有效的刻蚀去除. 实验指出当气体混合比约为 40% 时, 刻蚀速率达到最大值. 俄歇能谱分析表明, 在 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 气体中被刻蚀后的样品没有形成富 C 表面的 SiC 层. 研究结果为各种 SiC 器件的研制奠定了必要的实验基础.

PACC: 8160; 8160C

1 引 言

SiC 是一种宽带隙半导体材料, 其硬度大且化学稳定性好; SiC 除了具有较宽的能隙外, 在约 930℃ 的温度下仍能保持低的本征载流子浓度, 此外它的击穿场强是 Si 的 10 倍^[1], 同时具有较高的电子饱和漂移速度和高热导率, 在高温、大功率和恶劣环境下具有潜在的广阔应用前景^[2]. 而 SiC 材料优于其他宽带隙半导体材料(如传统的 III-V 族化合物半导体)的重要之处在于它可以通过热氧化形成 SiO_2 , 从而制造出金属-氧化物-半导体(MOS)器件及其电路^[3], 因此, 近年来国际上广泛开展了 SiC 材料、工艺、器件及其集成电路的研究工作并取得了重要的进展.

与 Si 器件和集成电路制作工艺一样, SiC 材料的刻蚀技术是实现 SiC 器件必不可少的重要工艺技术环节. 由于 SiC 材料机械硬度高, 化学稳定性好, 因而只能在高温下进行腐蚀, 如 1000℃ 高温下氯气或含氯的气体中或在高于 1800℃ 的升华温度下使用 Si 蒸汽对 SiC 进行抛光腐蚀^[4]. 而半导体器件制造工艺中人们对刻蚀质量有着严格的要求, 包括低腐蚀温度、良好的被刻蚀后的表面质量、高的选择性腐蚀及高腐蚀分辨率等, 因此 SiC 器件的制造工艺中传统的湿法刻蚀技术已不再适用.

据文献报道, 从 SiC 材料用于制作光栅和器件角度出发, Matsui 等人^[5]报道了采用 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体, 用反应离子束刻蚀(RIBE)工艺实现了单晶 β -SiC 材料的刻蚀去除; 而 Palmour 等^[6]研究者则致力于研究 SiC 材料的无射束(电子束或离子束)刻蚀技术, 他们也使用 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体, 采用等离子体刻蚀(PE)和反应离子刻蚀(RIE)工艺

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 69776023)资助的课题.

完成了 β -SiC 薄膜的干法刻蚀, 但实验发现采用 PE 刻蚀工艺获得的被刻蚀样品表面有一层富 C 的 SiC 表面层, 其厚度为 20—150 nm, 文献[7]报道指出这一富 C 层将导致 SiC n^+p 结二极管形成较大的漏电流。

本文用 PE 技术、以 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体, 对外延生长工艺制备的 β -SiC 薄膜进行了有效的刻蚀去除。俄歇能谱(AES)分析表明当采用 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体时, 被刻蚀样品表面没有形成富 C 表面的残余 SiC 层。

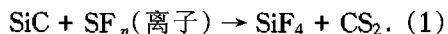
2 实 验

本研究所使用的(100) β -SiC 薄膜是在 Si 衬底上采用化学气相淀积(CVD)工艺外延生长而成的。经 X 射线衍射(XRD)分析、AES 分析、表面形貌(SEM)分析和折射率测量表明所制备的薄膜为单晶或准单晶 β -SiC 薄膜。

刻蚀工艺研究是采用等离子体刻蚀机进行的, 高频振荡频率为 $(10 \pm 1)\text{MHz}$, 石英工作室的尺寸为 $\phi 85\text{ mm} \times 200\text{ mm}$, 射频输出功率 0—500 W 连续可调。对未经刻蚀和刻蚀后的样品进行了 SEM 分析和 AES 分析。

3 结 果 与 讨 论

在不同的 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 气体总流量条件下进行了 SiC 薄膜的等离子体刻蚀速率和气体混合比关系的实验研究。气体总流量控制在 200—500 ml/min, 这是因为流量超出此范围时系统难以稳定地辉光; 结合气体流量计的分辨率和易于操作, 选择了 O_2 与 SF_6 的气体混合比分别为 0%, 20%, 40%, 70% 和 100% 时作为实验条件, 实验得到的在不同气体总流量条件下的刻蚀速率与气体混合比的关系示于图 1。由图 1 可以清楚地看到, 尽管 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 的总流量有所不同, 但各个气体流量下的实验结果都呈现出一致的规律性, 即当气体混合比在 0%—40% 时, 在各种气体总流量下 SiC 薄膜的刻蚀速率都随氧气混合比的增大而增大。究其原因我们认为当采用 SF_6 作为刻蚀气体时, 氟硫离子与样品表面上 SiC 进行的反应是



当采用纯 SF_6 作为刻蚀气体或 SF_6 浓度很高而 O_2 浓度很低时, SF_6 与表面 SiC 中的 Si 反应生成 SiF_4 (气体)被带走, 而 C 原子则是以 CS_2 (二硫化碳)的形式由液体经沸腾蒸发成为气体后被带走的(CS_2 的沸点仅为 46.3°C)^[8]。因此刻蚀速率的大小既取决于 SiF_4 的生

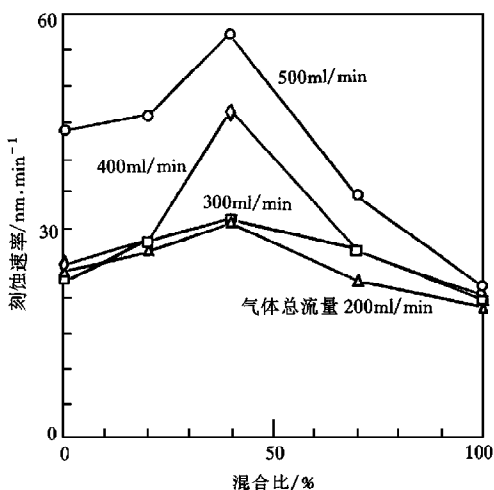


图 1 不同气体总流量条件下刻蚀速率与气体混合比的关系

成速度,同时也取决于 CS_2 的形成快慢,如果 SiF_4 或 CS_2 等刻蚀产物的生成速度不同,就会阻滞未反应的 SiC 薄膜表面与刻蚀气体 SF_6 的充分接触,使气-固相界面上的化学吸附过程受阻,因而限制了刻蚀速率;当刻蚀气体中通入的 O_2 流量再逐渐增大时,这时刻蚀产物中除了形成 CS_2 以外, O_2 还会与表面 SiC 层中的 C 原子发生化学反应从而生成挥发性的 CO 及 CO_2 并被抽走,使 SiC 薄膜的刻蚀速率有所增大.当气体混合比为 40% 左右时,各种不同气体总流量下的刻蚀速率都达到了最大值,并且这一极值随着气体总流量的

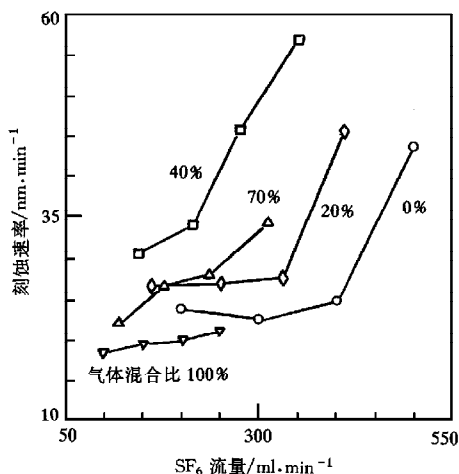


图 2 各种不同气体混合比条件下 SF_6 流量与刻蚀速率之间的关系曲线

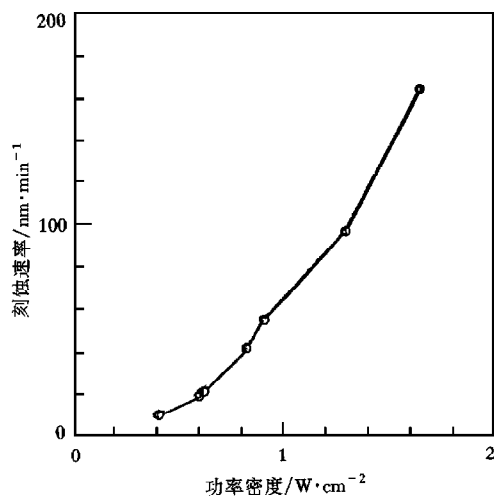


图 3 总流量为 400 ml/min、混合比为 40% 时,刻蚀速率与功率密度的实验曲线

增大而增大.当气体混合比大于 40% 时,刻蚀速率反而随气体混合比的增大而下降,这是因为在气体总流量一定的条件下, O_2 流量的增大必然导致反应室内 SF_6 有效浓度的降低,因此降低了 SiC 的刻蚀速率.

图 2 给出各种不同气体混合比条件下, SF_6 气体流量与刻蚀速率之间的关系曲线.它表明不论气体混合比如何改变,所有实验结果都说明刻蚀速率均随着刻蚀气体 SF_6 流量的增加而增大,其原因在于当气体混合比一定时, SF_6 流量的增大使得工作室内的有效氟硫离子浓度得以增加.

当气体总流量为 400 ml/min、气体混合比为 40% 时, SiC 薄膜的等离子体刻

蚀速率随着功率密度的增大而急剧增加,与预料的完全一致.图 3 表明 SiC 的刻蚀速率由

0.412 W/cm^2 时的 10.35 nm/min 上升到 1.29 W/cm^2 时的 96 nm/min . 需要指出的是, 经 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 体系(混合比为 40%)刻蚀后的样品表面清洁, 颜色均匀一致, 但与原始 Si 衬底相比有轻微的褪色现象, 这与样品经刻蚀后表面变得粗糙有关^[6]. 研究表明, 选择一个适当的刻蚀速率可以将表面的粗糙程度降至较小, 又不至于刻蚀时间过长. 我们选择的功率密度为 $0.824\text{—}0.912 \text{ W/cm}^2$, 此时的刻蚀速率为 $41.1\text{—}55.3 \text{ nm/min}$.

样品在刻蚀前后的 AES 分析示于图 4(a) 和 (b). 图 4(a) 中位于 92 eV 处元素 Si 的 LVV 峰与 272 eV 附近的 C 峰信号强度相当, 这表明所生长的未经刻蚀的 SiC 薄膜具有适当的化学比; 而在 512.5 eV 处附近的 O 峰估计是由于 SiC 表面的自然氧化以及空气中的氧原子吸附所造成的. 图 4(b) 是当功率密度为 0.912 W/cm^2 、气体总流量为 300 ml/min 、混合比为 40% 时, 经 3.5 min 刻蚀后样品表面的 AES 谱线, 值得注意的是由于 $\text{SF}_6 +$

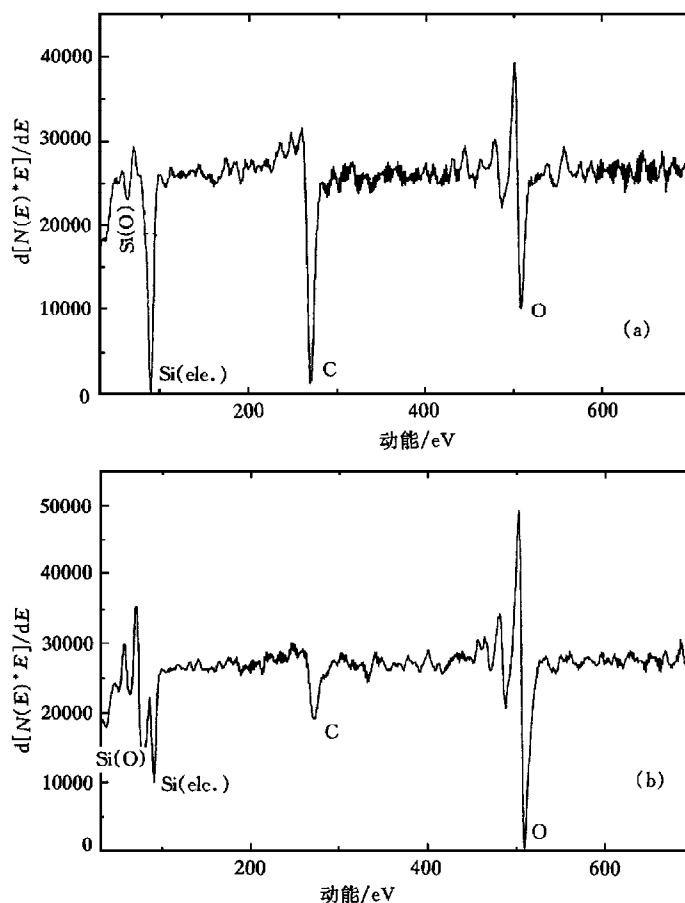


图 4 样品的俄歇能谱 (a) 未经刻蚀的样品 (#152), (b) 在 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 流量为 300 ml/min 、气体混合比为 40%、功率密度为 0.912 W/cm^2 条件下刻蚀后的样品 (#157)

O_2 的等离子体刻蚀作用的结果, Si 峰的信号强度和 C 峰的信号强度都大幅度降低, 并且 C 信号强度要弱于 Si 信号强度, 这表明对样品表面的 SiC 薄膜进行了有效的刻蚀去除, 而且没有形成富 C 表面的 SiC 层. 被刻蚀样品的 O 峰信号强度大幅度提高可能是由于经刻

蚀后暴露出来的元素 Si 吸附了大量的氧原子造成的。

4 结 论

以 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体, 采用等离子体刻蚀工艺成功地对外延生长的 $\beta\text{-SiC}$ 单晶薄膜进行了有效地刻蚀去除, 被刻蚀样品表面没有文献[6]所报道的采用 CF_4 和 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体时所形成的富 C 表面的残余 SiC 层, 这对降低 SiC n^+p 结二极管的漏电流具有重要的意义。

实验获得了以 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体, 采用等离子体刻蚀工艺进行外延 $\beta\text{-SiC}$ 单晶薄膜刻蚀的基本工艺条件, 为今后 SiC 器件研制奠定了必要的实验基础。

作者认为与 CF_4 和 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体一样, 当采用 SF_6 和 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 作为刻蚀气体时, 含 Si 的主要刻蚀产物是 SiF_4 (气体); 而纯 SF_6 在等离子体刻蚀工艺条件下对 SiC 也有相当高的刻蚀速率则表明此时的主要含 C 刻蚀产物为 CS_2 ; 氧气的通入使得 SiC 刻蚀速率进一步提高说明当刻蚀气体为 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ 时, 含 C 刻蚀产物除了 CS_2 外, 还有 CO 和 CO_2 生成。

- [1] M. Karlsteen, A. Baranzahi, A. Lloydspetz *et al.*, *J. of Electronic Materials*, **24**(1995), 853.
- [2] L. Rimai, R. Ager, J. Hangan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **73**(1992), 8242.
- [3] J. N. Shenoy, G. L. Chindalore, M. R. Melloch *et al.*, *J. of Electronic Materials*, **24**(1995), 303.
- [4] R. C. Marshall *et al.*, *Silicon Carbide-1973* (Univ. South Carolina Press, Columbia, SC, 1974), p. 112.
- [5] S. Matsui, S. Misuki, T. Yamato *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), L38.
- [6] J. W. Palmour, R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 590.
- [7] J. S. Ryu, R. F. Davis, in *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, 1985, p. 166.
- [8] Yin Yongjia, *Handbook of Univ. Chemistry* (Shandong Science and Technology Press, Jinan, 1985), p. 102 (in Chinese).

STUDY ON PLASMA ETCHING OF β -SiC THIN FILMS IN SF_6 AND THE $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ MIXTURES *

CHAI CHANG-CHUN YANG YIN-TANG LI YUE-JIN JIA HU-JUN JI HUI-LIAN

(*Institute of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071*)

(Received 28 July 1998; revised manuscript received 7 September 1998)

ABSTRACT

Plasma etching (PE) of cubic β -SiC single crystalline thin films produced via chemical vapor deposition (CVD) has been performed in SF_6 and the $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ mixtures. Experimental results show that the maxima of etching rate are reached when gas mixing ratio is about 40 %. The Auger energy spectra indicate that PE process in SF_6 and the $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ mixtures does not yield a residual SiC with a C-rich surface. This technique and experimental results may serve as the foundation of fabricating various devices of SiC.

PACC: 8160; 8160C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69776023).