

文章编号: 0258-702X(2002)03-0286-03

# 对硅片进行无抗蚀膜光化学蚀刻 的一种新方法

杨 杰<sup>1</sup>, 刘焰发<sup>1</sup>, 村原正隆<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广东广州 510275; <sup>2</sup> 东海大学工学部电气工学科, 日本 259-1292)

**提要** 研究了一种在硅片上进行无抗蚀膜光化学蚀刻的新方法, 使用过氧化氢( $H_2O_2$ )和氟酸(HF)作为光化学媒质, 使用 ArF 紫外激光作为光源, 无需事先加工抗蚀膜, 可直接在硅表面进行蚀刻。在  $H_2O_2$  与 HF 的浓度比为 1.3 时, 蚀刻效果最佳, 当激光能量密度为  $29 \text{ mJ/cm}^2$ , 照射脉冲数为 10000 次时, 得到 210 nm 的蚀刻深度。

**关键词** 硅片, 紫外激光, 无抗蚀膜光化学蚀刻

**中图分类号** TN 249, TG 665 **文献标识码** A

## A New Method of Resistless Photochemical Etching for Silicon Wafer

YANG Jie<sup>1</sup>, LIU Yan-fa<sup>1</sup>, MURAHARA Masataka<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Ultrafast Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)  
(<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, Tokai University, Japan 259-1292)

**Abstract** A new method of resistless photochemical etching for silicon wafer is developed, which is using hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and hydrogen fluoride (HF) as activated species, ArF ultraviolet laser as a photon source. Silicon wafer can be directly etched without photo-resists. When the concentration ratio of  $H_2O_2$ /HF is 1.3, the optimized etching was found. At the energy density of  $29 \text{ mJ/cm}^2$  as well as the shot numbers of 10000, the maximum etching depth of 210 nm was obtained.

**Key words** silicon wafer, UV laser, resistless photochemical etching

## 1 引言

硅材料已被广泛应用于半导体制造, 在硅材料的蚀刻加工中, 等离子体蚀刻等干蚀刻法是目前的主要方法<sup>[1~3]</sup>, 并且在工业中已有较成熟的应用, 但是这些方法必须进行预处理, 即要事先在硅片表面加工抗蚀膜, 对不需要进行蚀刻的部位进行保护。由于加工这种抗蚀膜成本较高, 特别是对某些新型半导体基板材料, 加工抗蚀膜存在一定难度, 因此, 硅及碳化硅等硅系材料加工中的新方法、新工艺等仍在不断研究探索中。借助液体媒质的光化学作用

进行的湿蚀刻法, 由于具有方法简单、成本低以及选择性好等特点, 在硅材料的研究中仍被经常使用<sup>[4,5]</sup>。本文采用过氧化氢( $H_2O_2$ )及氟酸(HF)水溶液作化学媒质, 利用紫外激光的光化学作用, 无需抗蚀膜, 直接在硅片表面进行花样蚀刻, 得到很好的效果, 在实验中找到了混合液的最佳浓度比等最佳蚀刻参数, 并且比较了分别使用过氧化氢和水作为氧化源时的蚀刻效果。这种简便独特的蚀刻方法, 也为开展其他新型硅系材料的研究提供了参考。

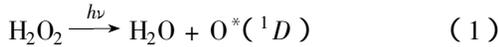
## 2 光化学蚀刻原理及方法

收稿日期 2000-09-08; 收到修改稿日期 2001-02-19

基金项目 广东省自然科学基金(970150, 990220)及国家自然科学基金(60078018)资助项目。

作者简介 杨杰(1064—), 男, 广东遂溪人, 中山大学激光与光谱学国家重点实验室副教授, 博士, 主要从事固体激光技术及应用研究。E-mail: ftsyjie@zsu.edu.cn

根据分子的光化学作用原理,当光子的能量大于分子中原子之间的解离能时,可使之分离。由于紫外激光具有较高的光子能量,是一种很好的光化学作用光源。我们使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HF}$  的混合水溶液作为光化学媒质,使用  $\text{ArF}$  准分子激光为光源,其波长为 193 nm,光子能量为 148 kcal/mol,大于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解能,紫外光子可使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解成水和活性极强的氧游离基。由于光子本身并不直接参与蚀刻,紫外光子的能量也不足以使  $\text{HF}$  分解, $\text{HF}$  也不直接与硅发生化学反应,所以光化学蚀刻过程实际上可分为光化学分解与化学蚀刻两个过程,分三步进行反应,第一步,高能紫外光子使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解出活性氧游离基  $\text{O}^*$ ,第二步,氧游离基  $\text{O}^*$  对硅表面进行氧化,使之生成二氧化硅( $\text{SiO}_2$ );第三步, $\text{SiO}_2$  与  $\text{HF}$  发生化学反应,生成挥发性的四氟化硅( $\text{SiF}_4$ ),溶解于混合液中,光化学反应过程如(1)~(3)式所示



光化学反应媒质由  $\text{H}_2\text{O}_2$  (浓度 30%) 与  $\text{HF}$  水溶液(浓度 46%) 按不同比例混合而成,实验装置如图 1 所示,将  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HF}$  的混合水溶液滴在硅片表面上,并在上面覆盖一块宝石窗片(不被  $\text{HF}$  腐蚀),由于毛细管效应,硅片与宝石玻片之间被  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HF}$  混合水溶液浸透,形成一层约 50  $\mu\text{m}$  厚的混合液薄膜,在宝石片上方,放置一电路图案状光阑,紫外激光垂直穿过光阑并通过一个聚焦透镜,将光阑图案缩小会聚到硅片表面上,激光对硅片与薄液层的界面进行光激励,由于光化学反应,紫外光子使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解出氧游离基  $\text{O}^*$ ,这种活性极强的  $\text{O}^*$  将硅片表面的  $\text{Si}$  氧化,生成  $\text{SiO}_2$ ,这种刚生成的  $\text{SiO}_2$  又马上与混合液中的  $\text{HF}$  即时反应,生成挥发性的  $\text{SiF}_4$  气

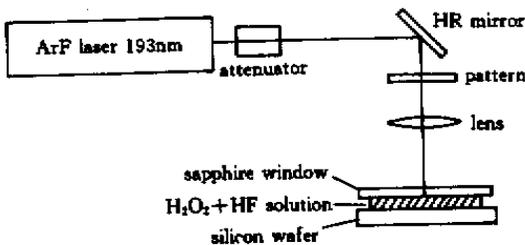


图 1 光化学蚀刻实验装置图

Fig.1 Schematic experiment setup for photochemical etching

体,原来  $\text{SiO}_2$  的位置形成凹槽。只有激光照射过的部位才能被蚀刻,激光没照射到的部位,不发生光化学反应,没有被蚀刻。

### 3 实验结果及分析

为了实现光化学激励,使用  $\text{ArF}$  准分子激光,波长为 193 nm,重复频率为 10 Hz,激光脉冲宽度为 10 ns,会聚在硅片表面的间条状电路图案的光斑面积约为 2 mm  $\times$  3 mm,蚀刻深度与脉冲次数的关系如图 2 所示,蚀刻深度随照射脉冲数的增加而加深,当脉冲次数增加到一定程度时,蚀刻深度达到最大值,再增加脉冲数,蚀刻深度反而下降。这是因为,在一定的脉冲次数照射后,薄膜层的化学溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HF}$  等被消耗掉,并且混合液薄膜层逐渐变干,此时若继续过度照射,会使  $\text{SiO}_2$  等附着在刻槽上,破坏原来已蚀刻好的部分,使蚀刻效果变差,因此存在一个最佳照射脉冲次数。在本实验中,当脉冲能量为 29 mJ 时,最佳脉冲次数约为 10000 次,这时达到 210 nm 的蚀刻深度,如果能使蚀刻层的混合液得到补充,应该还可以增加照射脉冲次数,使蚀刻深度进一步增加。蚀刻深度随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的变化曲线如图 3 所示,在不同激光能量密度下,最佳蚀刻深度几乎对

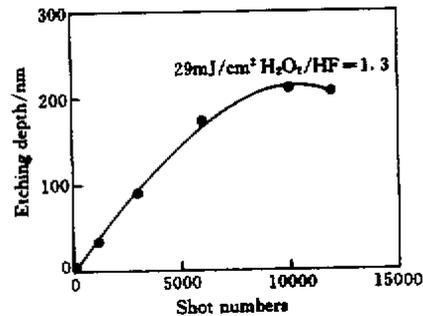


图 2 照射脉冲次数对蚀刻深度的影响

Fig.2 Variation of etching depth with shot numbers

应相同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{HF}$  的浓度比为 1.3 时,即当混合液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度约为 20% 时,蚀刻效果最佳。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度过大,或  $\text{HF}$  的浓度过小时,光化学反应产生的活性氧游离基  $\text{O}^*$  较多,与硅反应生成的  $\text{SiO}_2$  也多,而  $\text{HF}$  相对浓度稀少,不足以及时将  $\text{SiO}_2$  蚀刻溶解掉,蚀刻速度慢,在固定的激光照射脉冲次数下,达到的蚀刻深度小。反之,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度过小, $\text{HF}$  的浓度过大时,由于光化学反应产生的氧游离基  $\text{O}^*$  较少,生成的  $\text{SiO}_2$  少,大量的  $\text{HF}$  中仅有一部分参加化学反应,也不能达到较深的

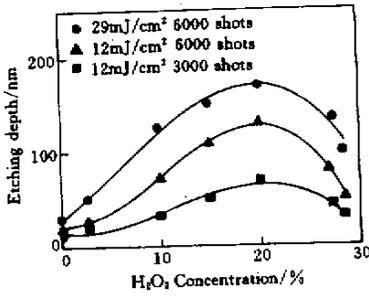


图 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对蚀刻深度的影响

Fig.3 Variation of etching depth with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

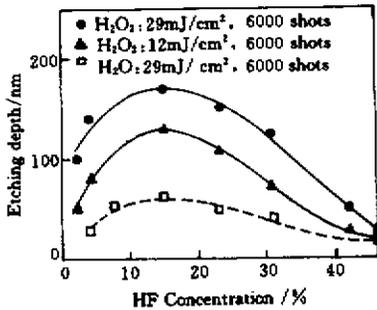


图 4 HF 与水的蚀刻效果比较

Fig.4 Variation of etching depth with HF concentration for different oxide species

蚀刻深度。所以,只有当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 HF 的浓度比例适中,活性氧基使硅氧化生成 SiO<sub>2</sub> 的速度与 HF 腐蚀 SiO<sub>2</sub> 生成 SiF<sub>4</sub> 速度相等时,蚀刻速度最快,在相同的激光脉冲次数照射下,达到最佳蚀刻深度。图 3 中还可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度为零时,蚀刻深度并不为零,说明没有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的情况下,也能产生光化学蚀刻。这是因为使用的 46% HF 水溶液中含有水,由于 193 nm 激光的光子能量大于水的分子分解能,所以 193 nm 紫外光也能使水分解出活性氧游离基 O<sup>\*</sup>,同样可以实现光化学蚀刻全过程。以水来代替 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化源,改变不同的 HF 浓度进行实验,比较两种氧化源的蚀刻效果,结果如图 4 所示。对不同的氧化源,HF 同样存在一个几乎相同的最佳浓度,当 HF 浓度约为 15% 时,对应的蚀刻深度最深。由于激光使水分解出的活性氧游离基 O<sup>\*</sup> 不如 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解的多,因此以水为氧化源的蚀刻深度不如以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化源时的蚀刻深度大。

为了测量反应后残留物的成分,将反应装置放在一个真空密封容器内,测量光化学反应后容器内的残留气体成分,图 5 为蚀刻后容器内残留气体的光谱分析结果,从图中可看到在 1260 cm<sup>-1</sup> 处有一吸

收峰,即为 SiF<sub>4</sub> 的吸收峰,说明进行光化学反应后,确实有 SiF<sub>4</sub> 生成,图 6 为使用非接触表面粗糙度激光干涉仪记录到的硅片表面蚀刻的照片。

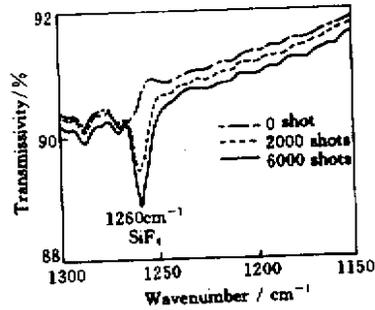


图 5 蚀刻后残留气体的吸收光谱

Fig.5 Spectrum of the residue gas after reaction

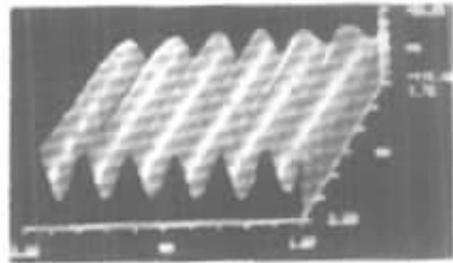


图 6 硅片表面蚀刻的照片

Fig.6 Etched surface of silicon

### 参 考 文 献

1. T. Hayakawa, T. Suzuki, T. Uesugi *et al.*. Mechanism of residue formation in silicon trench etching using a bromine-based plasma [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(Part 1, 1): 5 ~ 9
2. K. Tachimana, H. Kamisugi, T. Kawasaki. Behavior of F atoms and CF<sub>2</sub> radicals in fluorocarbon plasmas for SiO<sub>2</sub>/Si etching [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(Part 1, 7B): 4367 ~ 4372
3. M. R. Rakhshandehroo, J. W. Weigold, W.-C. Tian *et al.*. Dry etching of Si field emitters and high aspect ratio resonators using an inductively coupled plasma source [J]. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 1998, **16**(5): 2849 ~ 2854
4. M. H. Yun, V. A. Burrows, M. N. Kozicki. Analysis of KOH etching of (100) silicon on insulator for the fabrication of nanoscale tips [J]. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 1998, **16**(5): 2844 ~ 2848
5. L. B. Goetting, T. Deng, G. M. Whitesides. Microcontact printing of alkanephosphonic acids on aluminum: Pattern transfer by wet chemical etching [J]. *Langmuir*, 1999, **15**(4): 1182 ~ 1191