

激光诱导直接化学光刻*

李 丁 顾原岗 沈光平 邱明新
(上海激光技术研究所)

提 要

本文利用 Ar^+ 激光倍频 257.3 nm 进行扫描蚀刻 Si、GaAs 和 Zn 片, 获得的最小光刻线宽为 $1.2 \mu\text{m}$, 给出蚀刻深度与光强/扫描速度的关系曲线等参量, 首次利用光刻技术估计卤素自由基的扩散系数、自由路程以及激光聚焦光斑大小, 以及观察到阈值现象。

关键词: 刻光; 激光诱导化学; 气相光刻; 光分解光刻。

一、引 言

本文用 Ar^+ 激光倍频 257.3 nm 作为光刻光源进行光刻研究, 采用 Cl_2 为工作气体蚀刻 Si 片和 GaAs 片, 用 CHBr_3 蒸气蚀刻 Si 片和 Zn 板, 因 CHCl_3 蒸气来蚀刻 GaAs 片和 Zn 板。以上光源与基片组合研究是以前文献未报道过的, 本文采用的 CHCl_3 和 CHBr_3 以前也没有人采用过。本文给出了 Ar^+ 激光倍频光刻 Si 片和 Zn 板的图样照片和 Si 片的光刻剖面照片, 获得了最小刻蚀宽度在 Si 片上为 $1.2 \mu\text{m}$, 在 GaAs 片上为 $5.0 \mu\text{m}$ 。蚀刻深度在工作气压不变的情况下, 随着光照剂量的增加而增加。蚀刻速率随着深度的增加而减缓, 并有一个饱和的趋向。通过 Auger 谱仪分析发现光刻产物为氯化物。本文首次用光刻技术估计卤素自由基的扩散系数, 自由路程, 以及聚焦光斑尺寸, 这一技术将是很有实用价值的。最后对光刻阈值进行了观察。

二、实验装置和原理

实验装置如图 1 所示。 Ar^+ 激光经 90° 转向进入倍频器, 分束后聚焦在气室中基片的表面上。本文采用 Ar^+ 激光 514.5 nm, 倍频晶体为 ADP, 大小为 $1.0 \times 1.0 \times 7.6 \text{ cm}^3$, 嵌入一大块铜块中, 经过 $45^\circ XY 90^\circ Z$ 切割, 相位匹配温度为 -11.61°C 。容许温度为 0.01°C , 基波为 514.5 nm。通过一双向色镜分离后再通过一高透滤光片完全抑制可见光, 得到纯紫外光束。

气室为不锈钢, 垂直光束方向放置基片, 气室抽真空后充入工作气体和缓冲气体 He 气。 $n\text{-Si}(111)$ 片, $n\text{-GaAs}(100)$ 片和 Zn 片均经抛光和用乙醇乙醚溶液清洗。

Cl_2 键能为 2.53 eV, 在短于 5000 \AA 的光照下就能发生光分解形成自由基, 一般甲基卤化物在紫外波段有较宽的吸收范围, 当 257.3 nm 紫外光聚焦在基片上时, 基片表面焦斑附

收稿日期: 1985年12月18日; 收到修改稿日期: 1986年6月9日

* 本课题为国家自然科学基金资助项目。

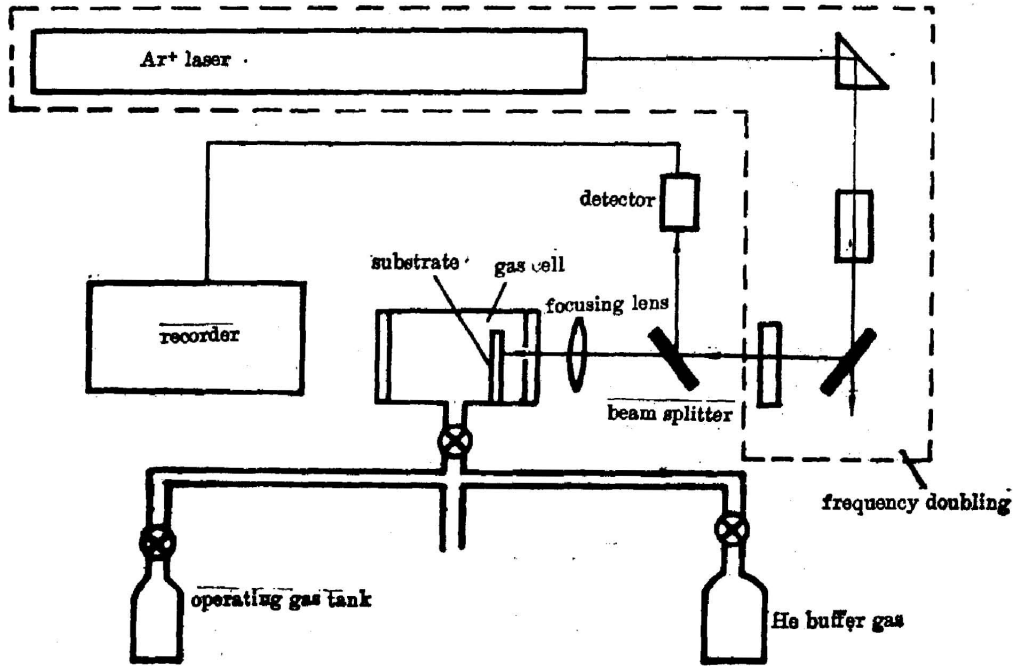
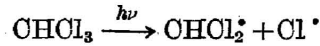
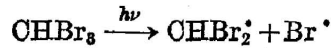
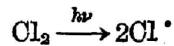


Fig. 1 Experimental arrangement

近的 Cl_2 、 CHBr_3 或 CHCl_3 分子吸收光子发生分解:



卤素自由基与 Si 片和 GaAs 作用, 分别生成 SiX_n ($n=1, 2, 3, 4$) 和 GaX_n 、 AsX_n ($n=1, 2, 3$)。光刻机理, 在已发表的文章中讨论得较少, 关于 Si 片上光刻的机构, 有人发现与 Si 片上有无光照有密切关系^[4]。光照可以激发电子到导带, 导带上的电子交给电负性较大的卤素自由基, 形成负离子自由基 Cl^{-1} 。 Cl^{-1} 受到空穴场的吸引进入表面晶格与半导体进行化学反应形成卤化物。但对于 n 型半导体无光照也可以光刻, 因为导带已有足够的电子。因此, 光刻可分为四个过程: 第一, 将蚀刻气体分解为自由基; 第二, 将固体表面附近的电子激发到导带, 形成电子空穴对; 第三, 自由电子被表面上吸附的卤素自由基俘获, 形成负离子自由基, 在表面晶格场作用下向晶体内部扩散; 第四, 经卤素自由基与基片晶格化合作用生成的分子如 ZnBr_2 、 SiCl_4 等具有很大的动能而从基片表面上蒸发出来。

三、实验结果

图 2 为两组光刻照片。分别是 Zn 片和 Si 片在不同 CHBr_3 气压下, 改变曝光量所得的蚀刻线条。由于没有电子精密控制的扫描系统, 线条均匀性较全自动控制的差些, 但也能反映光刻的结果。Zn 片上线条宽得多, 主要是由于 Zn 片的光刻速率快, 同时也与聚焦控

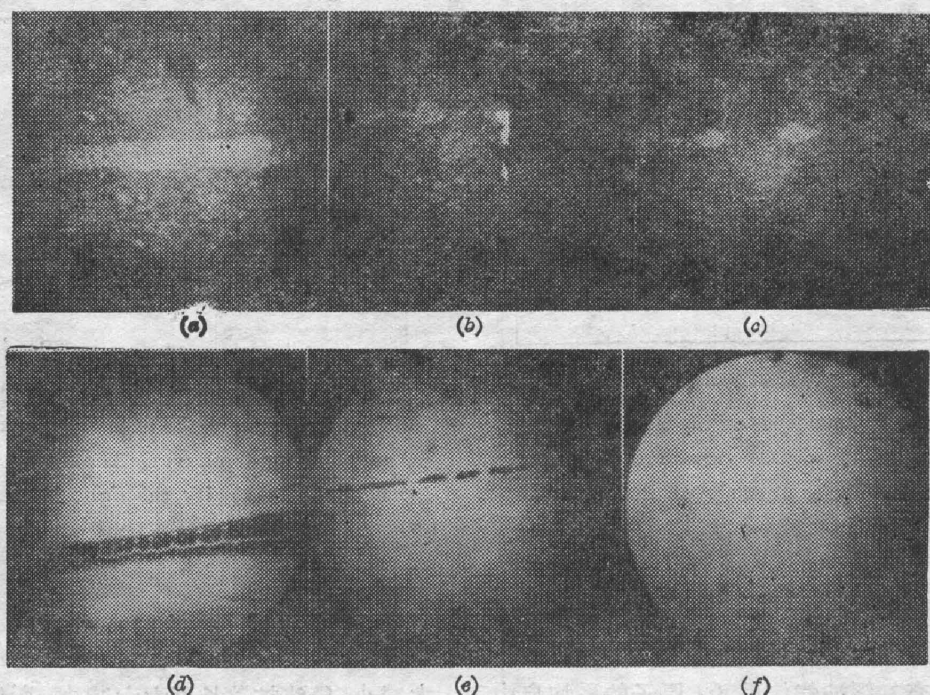


Fig. 2 Etching pattern on the surface of Zn and *n*-Si(111) plates(a~c). Zn plates etched in 0.9 Torr of CHBr₃ and 150 Torr of He (d~f) Si plates etched in 1.2 Torr of CHBr₃ and 390 Torr of He etched line width (μm):(a)—40; (b)—10; (c)—10; (d)—17; (e)—5; (f)—2.2 light intensity/scanning rate: (a)— 4.60×10^6 ; (b)— 3.66×10^5 ; (c)— 2.44×10^5 ; (d)— 3.06×10^8 ; (e)— 8.13×10^6 ; (f)— 5.10×10^6

制的误差有关。

图 3 为光刻的剖面照片,基片为 *n*-Si(111),工作气体为 Cl₂,气压为 25Torr, 257.3nm 的光强为 30 kW/cm²,经 1hr 曝光后得到。图中刻痕的宽度为 2 μm ,深为 1.5 μm ,平均蚀刻速率为 4 $\text{\AA}/\text{sec}$ 。

图 4 为 GaAs 片光刻的蚀刻深度与光强/扫描速率的关系曲线。工作气体为 Cl₂,气压为 6 Torr。257.3 nm 的光强为 1.3 kW/cm²。从图中看出蚀刻深度随光强/扫描速率增加而增加,尔后逐渐趋向饱和。这是因为越往深处,生成物越难以蒸发,并形成一层卤化物,附在内壁,使卤素自由基难以与基片直接作用。

图 5 为 GaAs 基片的蚀刻速率与深度的关系,可以清楚地看出平均蚀刻速率随深度的增加而减缓的情形。

GaAs 基片的光刻实验中,用 Cl₂ 作为工作气体比用 CHCl₃ 得到的光刻斑线度大得多,而聚焦情况相似。这说明 Cl₂ 的光分解量子效率比 CHCl₃ 要高得多。

对 Zn 基片的光刻,使用的工作气体为 CHCl₃ 时,得到的刻斑随着曝光量的增加而迅速扩大;而同时充入 100 Torr He 气后得到的刻斑则接近光斑直径,随曝光量的变化很小。这



Fig. 3 Profile pattern of Si plate etched in 120 Torr of Cl₂ with a light intensity of 30 kW/cm² (*n*-type doped Si wafer with a dopant concentration of $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)

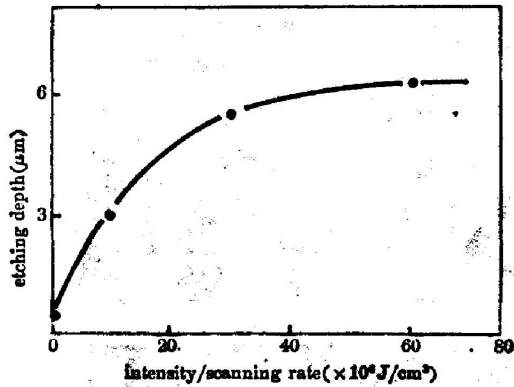


Fig. 4 Dependence of the etching depth on light intensity/scanning rate on GaAs plate with Cl₂ pressure of 6 Torr and light intensity of 1.3 kW/cm² (n-type doped GaAs with a dopant concentration of 1 × 10¹⁸ cm⁻³).

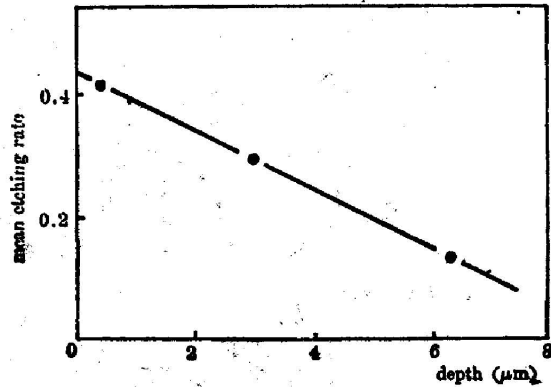


Fig. 5 Curve of the mean etching rate and etching depth on GaAs substrate in 6 Torr of Cl₂ with the light intensity of 1.3 kW/cm²

是因为激光分解出来的 Cl 原子可以扩散到光束以外较远的表面附近,致使表面蚀刻范围扩大。而充入缓冲气体后,Cl 原子的平均自由程大大减小,导致扩散长度大大减小,所以刻斑也减小了。

实验中还观察到用同一种气体 CHCl₃ 分别蚀刻 GaAs 片和 Zn 片时,在其它条件都基本相同的情况下,Zn 的刻斑宽度远大于 GaAs 的,这说明跟 Cl 原子作用,Zn 要活泼得多。

图 6 为 Cl₂ 对 GaAs 蚀刻和 CHCl₃ 气体对 Zn 蚀刻的刻斑宽度与光照时间的平方根的关系。

从图中得到光刻斑线径正比于时间的开根,即扩散长度

从图中得到光刻斑线径正比于时间的开根,即扩散长度

$$\lambda = \sqrt{2D_0\tau}$$

式中 $\tau = \left(\frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_0}\right)^{-1}$, τ_0 为自由基复合寿命, τ_D 为扩散寿命。假设 $\tau_0 = \infty$ 情况下,自由基的扩散长度为 $\lambda = \sqrt{2D_0\tau_D}$ 。从其斜率可以求得氯自由基在 Cl₂ 中和在 CHCl₃ 气体中的扩散系数均为 10⁻⁶cm²/sec·Torr 数量级,自由程为 10⁻¹⁰cm,从曲线与纵轴的截线可以得到激光光斑线宽为 10 μm 左右。得到

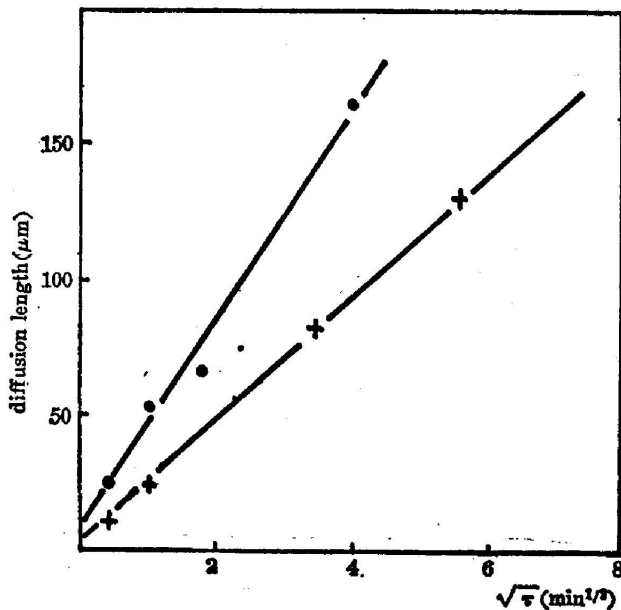


Fig. 6 Relations between the etching width and the square root of exposure time on GaAs (a) and Zn (b) plates. (a) Cl₂ pressure at 6 Torr, n-type GaAs with (100) face (b) CHCl₃ vapor pressure at 8 Torr, with polished Zn plate, with the light intensity of 1.3 kW/cm²

的扩散系数 D_0 显然由于没有考虑 τ_0 为有限值而偏小。

经 Auger 谱仪进行表面光刻槽的表面成份分析, 得到用 OHCl_3 光刻的样品分析结果。除发现氯化物外尚有一定量的碳原子。氯化物的存在说明光刻机构是由卤素自由基在样品表面腐蚀引起的产物, 而碳原子则可能来自光分解的沉积过程。用 OHCl_3 光刻 GaAs 时, 甚至发现 GaCl_3 和 AsCl_3 在基片表面堆积, 堆积面可高达 2000 \AA 。这是低功率紫外光刻遇到的一个问题, 产物在表面堆积, 复盖在表面, 大大减缓了光刻的速率。故进行深度测量时需要用一些液体将表面层化合物除去, 让新的表面暴露出来。

四、讨 论

激光化学光刻通常存在阈值。其中一种阈值是由于表面受激光加热, 局部熔融前后的光刻速率发生大幅度的变化, 半导体表面溶解后则卤素比较容易地进入溶解后的液体, 并由于热化学作用, 反应速度很快。这时各个晶面光刻性能变得相同。本文中报道可能存在另一种阈值, 即当我们使用平均功率较低的 Ar^+ 激光倍频光作为光刻光源时, 仍发现当激光功率小于某一数值时, 足够长的辐照后硅片上仍无蚀刻现象发生, 具体数值与基片特性、气压、聚焦光斑大小有关。在我们用 Cl_2 蚀刻 $n\text{-Si}(111)$ 片的实验中, Cl_2 气压为 20 Torr, 阈值光强约在 $6 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ 量级。

参加本文工作的还有西安电讯工程学院的匡忠同志。对上海激光所的曾永键同志、上海冶金所的林成鲁和程宗权同志、上海有机化学所的史济良同志以及元件五厂的陈徽和凌行同志的支持帮助, 在此谨表示谢意。

参 考 文 献

- [1] D. J. Ehrlich *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**, No. 8 (Apr), 698~700.
- [2] Mikio Jakai *et al.*; *Japanese J. Appl. Phys.*, 1983, **22**, No. 12 (Dec), L757~L759.
- [3] D. J. Ehrlich *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**, No. 12 (Jun), 1018~1020.
- [4] 有门经敏等; 《 $\nu-\nu'$ —研究》, 1984, **12**, No. 7 (Jul), 348~356.
- [5] N. Tsukada *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**, No. 9 (May), 3417~3420.

Laser induced chemical etching by a single step

LI DING, GU YUANGANG, SHEN GUANGPING AND QIU MINGXIN
(Shanghai Institute of Laser Technology)

(Receive 18 December 1985, revised 9 June 1986)

Abstract

The scanning etching on Si, GaAs and Zn plates with a frequency doubling Ar^+ laser at 257.3 nm is reported. The width of the smallest etched line $1.2 \mu\text{m}$ was

obtained. The dependence of the etching depth on the light intensity/scanning rate is given. The diffusion coefficient, free path of the halogen radical and scale of laser focused spot were estimated for the first time by the method of the laser etching technique. A threshold phenomena was observed and explained.

Key Words: Photoetching; Laser-induced chemistry; Etching in gas Photolytic etching.