

XeF₂ 对 SiO₂/Si 的干法刻蚀

尉伟¹, 吴晓伟², 吕凡², 肖云峰², 付绍军¹, 裴元吉¹, 韩正甫²

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029;

2. 中国科学技术大学中国科学院量子信息重点实验室, 安徽合肥 230027)

摘要: XeF₂ 是一种可以在常温下与硅发生反应的气体, 可用作对硅进行干法刻蚀的工作气体, 其对硅刻蚀特性呈现各向同性. 研制了一个使用脉冲法对二氧化硅/硅体系进行 XeF₂ 刻蚀的系统, 刻蚀系统简单且操作容易. 利用该系统成功地刻蚀出“蘑菇状”的 SiO₂/Si 结构, 得到的刻蚀选择比大于 1000.

关键词: XeF₂; 硅刻蚀; 各向同性干法刻蚀; 光学微腔

中图分类号: TN3

文献标识码: A

SiO₂/Si dry etching with XeF₂

WEI Wei¹, WU Xiao-wei², LÜ Fan², XIAO Yun-feng², FU Shao-jun¹, PEI Yuan-ji¹, HAN Zheng-fu²

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

2. Key Laboratory of Quantum Information, CAS, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: XeF₂ can react with silicon in room temperature and be used as silicon dry etching gas, it is a kind of isotropic dry etching. A XeF₂ pulse etching system with simple structure and easy operating has been constructed to perform SiO₂/Si etching. With this system, the mushroom-like SiO₂/Si structure has been fabricated, and the etching selectivity between silicon and silica mask exceed 1 000.

Key words: XeF₂; silicon etching; isotropic dry etching; optical microcavity

0 引言

F 基气体是对硅(Si)进行等离子体刻蚀、反应刻蚀中常用的工作气体,其电离产生的氟基作为与硅反应并起刻蚀作用的主要成分. 如果采用 XeF₂ 作为刻蚀气体, XeF₂ 气体会吸附在硅片表面, 即使在没有外加能量的条件下, XeF₂ 也会自发分解产生氙气和氟, 而氟可以对硅片进行较高速率的刻蚀且刻蚀可在室温下进行, 因此 XeF₂ 常被用作非反应条件下的硅刻蚀气体^[1]. 另一方面, XeF₂ 与硅的反应也可以用来研究 F 基与硅之间的相互作用, 以了解 F 基气体对硅进

行刻蚀的物理和化学反应机理^[2].

XeF₂ 的刻蚀在 MEMS 制作中被广泛的应用. 主要优点在于, 首先它是一种干法刻蚀, 其刻蚀反应产物均可由真空系统抽除, 基本没有刻蚀污染; 其次是这种刻蚀对许多材料具有很高的选择比, 例如二氧化硅、铝、氮化硅及光刻胶等, 其中 XeF₂ 对二氧化硅和氮化硅的刻蚀选择比都可高达 1 000 : 1^[2~4]. XeF₂ 的此种刻蚀特性可用于实现以硅作为基体的 SiO₂ 微器件制作, 其中包括 SiO₂ 光谐振腔的制作, 我们研究工作的目的是要得到 SiO₂/Si 结构的高品质光学谐振腔.

收稿日期: 2007-01-05; 修回日期: 2007-05-10

基金项目: 国家大科学工程(NSRL 二期工程), 国家自然科学基金(60537020, 60121503)和中国科学技术大学青年基金(KA231000007)资助.

作者简介: 尉伟, 男, 1972 年生, 博士. 研究方向: 同步辐射. E-mail: platowei@ustc.edu.cn.

通讯作者: 韩正甫, 教授. E-mail: zlfhan@ustc.edu.cn

1 XeF₂ 对硅的刻蚀机理

XeF₂ 在未蒸发情况下为白色固体, 室温下的饱和蒸气压为 3.8 Torr (~0.5 kPa), 遇水则会产生氢氟酸(HF)^[5].

XeF₂ 与硅片反应可分为下列几个步骤: ①非游离态的 XeF₂ 吸附在硅表面; ②被吸附的 XeF₂ 分解, 并产生吸附于表面的气体 F₂; ③吸附的 F₂ 与硅表面反应产生 SiF₄ 并吸附于表面; ④反应产物分子 SiF₄ 解吸并形成气相产物; ⑤不发生反应的残余气体(分解产生的 Xe)从刻蚀表面上挥发.

对于 CHF₃, CF₄ 以及 CCl₄ 刻蚀等气体, 同样情况下自发发生步骤②的几率很小, 因此需要应用等离子体技术来产生反应基 F, 而如果采用 XeF₂, 在没有等离子体放电的情况下就可以得到高速率的硅刻蚀^[6,7]. 这种刻蚀反应可综合用下述反应式描述:



在实际刻蚀反应中的 SiF₄ 是主要的反应产物, 但是也有少量的其他反应副产物, 包括 SiF₃, SiF₂, SiF 以及 Si₂F₆. 这些反应产物有时会沉积在刻蚀表面, 影响刻蚀的均匀性^[4].

与其他硅刻蚀方法相比采用 XeF₂ 刻蚀硅具有一定的优越性. 首先, 使用铝、光刻胶以及氧化硅作为掩模, 对硅的刻蚀有高的刻蚀选择性; 其次, 由于刻蚀完全是一个气相反应过程, 结构之间的间隙可以自由选择并且基片尺寸可以减小; 第三, 由于是各向同性的刻蚀, 可以对掩模图形进行掏空; 第四, 对硅刻蚀速率快, 在其饱和蒸气压下进行的硅刻蚀, 刻蚀速率可达到 16 μm/hour; 第五, 刻蚀设备相对简单, 对环境的宽容度较高, 不需要外加电源对气体电离.

XeF₂ 刻蚀硅也有其固有的缺点. 首先, 刻蚀的中止不易控制, XeF₂ 刻蚀速率与晶向或者硅掺杂物无关, 不能用来做晶向有关的各向异性刻蚀. 而液相 KOH 刻蚀硅时, 在 (100) 晶向上的刻蚀速率是 (111) 晶向上的 400 倍, 因而可实现与晶向有关的各向异性控制刻蚀; 其次, XeF₂ 刻蚀过程有一定危险性, 如果吸入太多的 XeF₂ 或者 SiF₂ 会对呼吸道造成化学烧灼, 刻蚀产物中不仅有 SiF₄ 及相关副产物 (SiF₃, SiF₂, SiF), 也含有少量的 F₂, 需要做较严格的尾气处理. 通常采用安全排气管道将尾气直接导入弱酸溶液加以中和.

2 XeF₂ 对硅的刻蚀实验

XeF₂ 对硅的刻蚀实验是在一个专用的刻蚀系统内进行, 其结构原理图如图 1 所示.

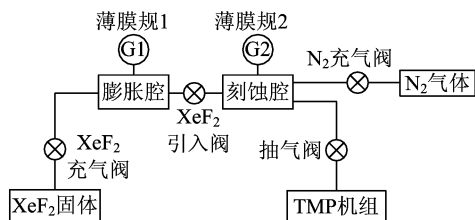


图 1 XeF₂ 刻蚀系统原理图

Fig. 1 Diagram of XeF₂ etching system

在刻蚀系统中, 使用 XeF₂ 结晶体的自然挥发作为刻蚀气源, 利用真空膨胀室来存储 XeF₂ 蒸气, 在刻蚀过程中起缓冲作用. XeF₂ 蒸气进入刻蚀室后与硅片进行刻蚀反应, 需要强调的是 XeF₂ 蒸气对硅的刻蚀率高且各向同性, 但对光刻胶、氧化硅、氮化硅以及很多金属的刻蚀率很低, 因此, 可以利用上述材料作为硅片的掩膜, 实现高选择比的刻蚀. 为对刻蚀过程进行监控, 我们在刻蚀室顶部设置透明窗口, 从窗口可以对被刻蚀硅片进行观察和测量. 可刻蚀硅片的最大尺寸仅由刻蚀室的几何形状决定, 在我们的系统中, 采用直径 100 mm 的不锈钢圆形刻蚀腔, 因此可刻蚀硅片最大直径应小于 100 mm.

虽然 XeF₂ 本身不具有很高的毒性, 但是其结晶体暴露在空气中产生的 HF 蒸气会严重危害健康, 因此只有经过培训的专业操作人员才能直接接触结晶体. 为此刻蚀系统的 XeF₂ 不以固体状态从容器中取出, 而是将容器出口与膨胀室相连接, 由 XeF₂ 容器向膨胀室内充入 XeF₂ 蒸气, 避免 XeF₂ 从容器移出时可能危害操作人员, 并最大限度地减少了 XeF₂ 在大气中可能受到的污染.

刻蚀系统共有 4 个阀门来实现刻蚀过程控制, 其作用如表 1 所示.

膨胀室以及刻蚀室内的 XeF₂ 气体压强采用两只薄膜规 G1、G2 测量, 之所以选用薄膜规, 是因为 XeF₂ 具有强烈的腐蚀性, 其他真空规无法正常工作, 例如电阻规在此系统中只能工作数分钟.

为保证安全, 刻蚀过程的所有净化以及抽真空过程必须小心、谨慎, 一旦发觉任何异常气味, 须立即将系统转为待机状态, 在解决问题之前, 不可继续进行刻蚀工作.

表 1 阀门的作用
Fig. 1 Function of valves

阀门名称	作用
XeF ₂ 充气阀	连接膨胀室与 XeF ₂ 容器, 控制 XeF ₂ 结晶体的挥发和膨胀室的气压
XeF ₂ 引入阀	连接膨胀室和刻蚀室, 控制气态 XeF ₂ 进入刻蚀室, 实现刻蚀的起、停和刻蚀压强的控制
N ₂ 充气阀	连接刻蚀室与高纯氮气瓶, 控制高纯氮气进入刻蚀室, 中和并冲洗残余 XeF ₂ 蒸气, 且可为刻蚀室充气至大气压, 便于进出样品
抽气阀	主真空阀门, 连接刻蚀室和真空机组, 控制整个系统的基础真空度

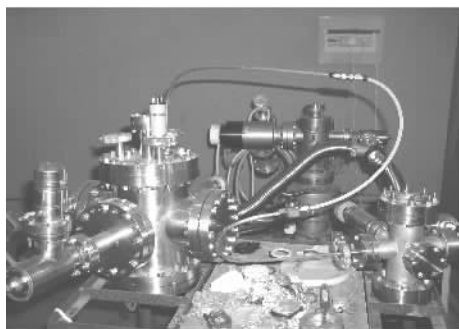


图 2 XeF₂ 刻蚀系统照片

Fig. 2 Photograph of XeF₂ etching system

刻蚀前, 硅基片必须清洁、干燥, 否则本征氧化层会严重影响刻蚀过程, 从而导致刻蚀不均匀、刻蚀速度缓慢等。准备阶段, 一般基片先用 HF 溶液清洗直到确保需要刻蚀的硅表面的氧化层被完全去除, 再用去离子水反复漂洗、低温烘干, 以确保基片的干燥和清洁, 如果采用 SiO₂ 掩模, 则在此前的 SiO₂ 刻蚀时使刻蚀稍过度以保证无残余氧化层。刻蚀掩模可采用氧化硅、光刻胶以及氮化硅等对硅有高刻蚀选择比的材料。值得注意的是, 硅刻蚀过程中 XeF₂ 的消耗量很大, 很容易导致刻蚀室内 XeF₂ 气压的下降。因此在刻蚀室不是特别大的情况下, 实际刻蚀速率不仅决定于刻蚀气压, 而且受到待刻蚀基片尺寸及其暴露的硅表面积的影响, 我们称其为刻蚀的“负载效应”。为解决此“负载效应”问题, 我们实际采用脉冲循环刻蚀法, 即循环脉冲式给刻蚀室充气, 延迟一定时间, 待刻蚀反应进行一段时间后, 将刻蚀室抽空, 排出刻蚀尾气, 再进行下一轮循环, 直至达到刻蚀满足实际需要。另外, 我们在开始刻蚀正式样品前, 先用同等尺寸、同样图形的标定样片对刻蚀系统进行标定, 以确定刻蚀速率、深度与刻蚀气压和时间的关系, 从而确定所需要的具体条件。根据我们的实

际刻蚀经验, 一次刻蚀成功的效果好于将基片数次取出并进行再刻蚀的效果。

系统工作的实际步骤如下:

- ①除 XeF₂ 充气阀门关闭外, 打开所有阀门;
- ②刻蚀室以及膨胀室预抽真空至约 1×10^{-4} mbar, 然后关闭抽气阀、XeF₂ 引入阀;
- ③XeF₂ 充气阀开启, 膨胀室内充入 XeF₂ 至设定值, 关闭 XeF₂ 充气阀;
- ④XeF₂ 引入阀开启, 同时脉冲持续时间开始计时;
- ⑤当刻蚀室内的压强达到设定值(例如 3 mbar)的时候, XeF₂ 引入阀关闭;
- ⑥在脉冲持续时间内(例如 120 s), XeF₂ 不断消耗的同时硅片被刻蚀;
- ⑦刻蚀室排空至预真空度;
- ⑧然后重复步骤④~⑥。

通常刻蚀速率与刻蚀室内的压强成正比例关系, 为达到稳定的刻蚀速率, 刻蚀过程中, 通过调节 XeF₂ 引入阀将刻蚀室内的压强保持稳定(步骤④、⑤)。我们的实验中刻蚀室的压强分别设定在 3 mbar 或 2.5 mbar 左右, 在刻蚀进行中, 如膨胀室内的 XeF₂ 压强降低, 可在关闭引入阀的同时, 迅速打开 XeF₂ 充气阀进行补充(步骤③)。

实验采用表面生长有 2 μm 厚度的 SiO₂ 层的硅片进行刻蚀, SiO₂ 层首先使用 HF 腐蚀出需要的图形轮廓, 作为 XeF₂ 刻蚀硅的掩模。刻蚀时的 XeF₂ 压强为 3 mbar 和 2.5 mbar, 脉冲刻蚀循环次数为 20, 循环时间为 3 min, 硅片为直径 4 英寸圆形硅片的 1/4, 与之相对应的刻蚀速率分别为 1 μm/circle 和 0.8 μm/circle。图 3 为刻蚀之后的硅片在光学显微镜之下的图像(3 mbar), 从图 3(a)中可以看到, 在 SiO₂ 层之下的 Si 受到了刻蚀, 其上的 SiO₂ 形成了悬空形状的“屋檐”, 此 2 μm 厚度的 SiO₂ 层在光显微镜下透明。通过调整光显微镜的焦距可分别观察 Si 刻蚀面以及 SiO₂ 面, SiO₂ 面的光洁度以及边缘形状基本上不受刻蚀影响, 用台阶仪测试 Si 以及 SiO₂ 的刻蚀深度, 可得到 SiO₂ 与 Si 的刻蚀选择比大于 1 000。图 3(b)中一部分 SiO₂ 的悬空部分被探针划断, 在下方可以看到断裂后的 SiO₂ 碎片, 从此图中可以看到 SiO₂ 覆盖下的 Si 被刻蚀后形成的坡面。

图 4 中采用椭圆 SiO₂ 图形作为掩膜的刻蚀后图像。从图 3 以及图 4 中都可以看到, 尽管 SiO₂ (掩

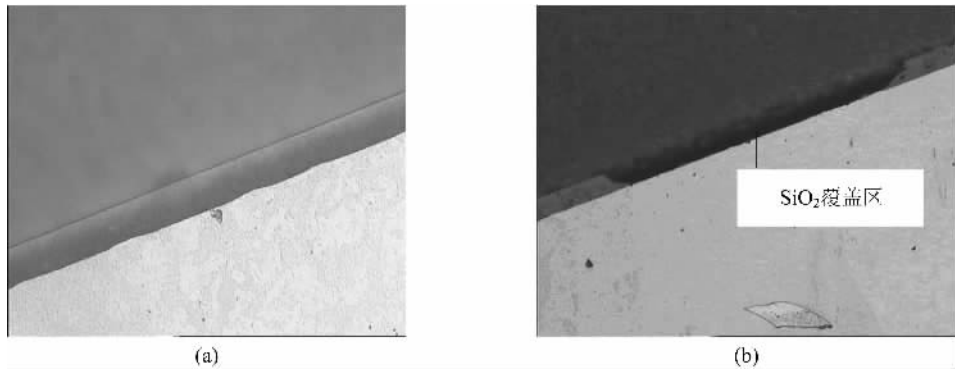
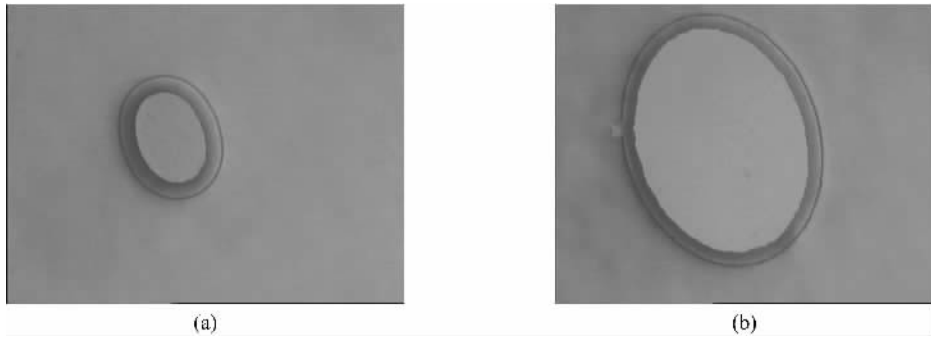
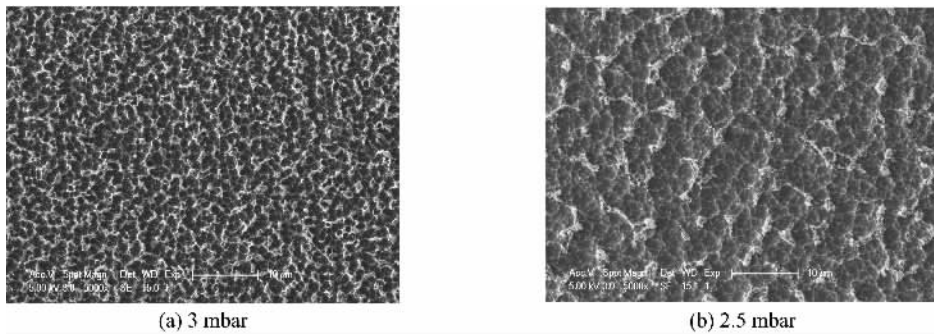
图 3 XeF₂ 刻蚀的以 SiO₂ 作为掩模的硅片(1)Fig. 3 Si etched by XeF₂ with SiO₂ mask(1)图 4 XeF₂ 刻蚀的以 SiO₂ 作为掩模的硅片(2)Fig. 4 Si etched by XeF₂ with SiO₂ mask(2)图 5 XeF₂ 刻蚀硅片表面电镜照片

Fig. 5 SEM of etched silicon surface

模)层的边缘为直线或为圆弧,刻蚀之后,透过悬空的 SiO₂ 层,可以看到硅与二氧化硅掩模的交接线轮廓,其呈现出无规则的波浪起伏,我们认为这种现象可能与常见的“黑硅”现象类似,是刻蚀过程对原表面缺陷或污染的放大所致. 尽管此轮廓线的变形不易控制,当使用的功能层是 SiO₂ 层,而硅仅作为 SiO₂ 的支撑时,这种起伏并不影响 SiO₂ 的精度与效能,使用此刻蚀方法仍然合适有效. 事实上,本系统的研制目标正是用来刻蚀并制作这种“蘑菇状” SiO₂ 圆盘,作为微型光学腔,它们在微型激光器^[8]、

微型生物传感器^[9]以及量子逻辑器件^[10~15]等多方面具有重要应用,这些研究方向已经成为国际性的研究热点.

在实际的刻蚀过程中我们发现,刻蚀气体压强不仅影响刻蚀速率,而且与刻蚀后的硅表面的粗糙度明显有关. 图 5 为采用不同压强,20 次循环刻蚀后的 Si 表面的 SEM 照片,放大倍数均为 5 000 倍,由图 5(a)以及图 5(b)的比较可以看出,在高压强(3 mbar)下刻蚀的 Si 表面明显比低压强(2.5 mbar)下刻蚀的粗糙. 这一点与大部分情况下的其他方式刻

蚀有相同之处,即大的刻蚀速率带来了较大的表面粗糙度.这在以硅表面作为功能层的应用方面,必须严格注意,但对以硅作为支撑,而以 SiO₂ 作为功能层的应用来说则没有影响.

3 结论

XeF₂ 对 Si 进行的刻蚀是一种各向同性的刻蚀,各方向的刻蚀速率与晶向或者硅掺杂物无关,而且次反应不需要进行气体电离,在室温下即可进行,使用的刻蚀系统结构简单,刻蚀条件易于控制.刻蚀后的硅表面粗糙度与刻蚀时的 XeF₂ 气体压强有直接的关系.针对这种刻蚀,我们研制了一种简单的刻蚀系统,并成功地以 SiO₂ 作为掩模层,实现了硅的深度刻蚀和侧面掏空的刻蚀,得到了“蘑菇状”的 SiO₂/Si 结构,实测刻蚀选择比大于1 000 : 1,为后续的微腔激光和量子信息逻辑器件的研制奠定了基础.

参考文献(References)

- [1] Winter H F, Coburn J W. The etching of silicon with XeF₂ vapor[J]. Appl Phys Lett, 1979, 34(1): 70-73.
- [2] Chu P B, Chen J T, Yeh R, et al. Controlled pulse-etching with xenon difluoride[C]// Int Conf Solid-State Sensors and Actuators, Transducers'97. IEEE, 1997, 1: 665-668.
- [3] Vugts M J M, Joosten G J P, Oosterum A van, et al. Spontaneous etching of Si(100) by XeF₂: Test case for a new beam surface experiment[J]. J Vac Sci Technol A, 1994, 12(5): 2 999-3 011.
- [4] Sugano K, Tabata O. Reduction of surface roughness and aperture size effect for etching of Si with XeF₂[J]. J Micromech Microeng, 2002, 12: 911-916.
- [5] Simons J H 主编. 路之康, 等译. 氟化学[M]. 北京: 科学出版社, 1961.
- [6] Aliev V S, Baklanov M R, Bukhtiyarov V I. Silicon surface cleaning using Xe₂ gas treatment[J]. Appl Surf Sci, 1995, 90: 191-194.
- [7] Streller U, Krabbe A, Schwentner N. Selectivity in dry etching of Si(100) with XeF₂ and VUV light[J]. Appl Surf Sci, 1996, 106: 341-346.
- [8] Cao J R, Kuang W, Choi S J, et al. Threshold dependence on the spectral alignment between the quantum-well gain peak and the cavity resonance in InGaAsP photonic crystal lasers[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(20): 4 107-4 109.
- [9] Chao C Y, Guo L J. Biochemical sensors based on polymer microrings with sharp asymmetrical resonance [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(8): 1 527-1 529.
- [10] Spillane S M, Kippenberg T J, Painter O J, et al. Ideality in a fiber-taper-coupled microresonator system for application to cavity quantum electrodynamics[J]. Phys Rev Lett, 2003, 91 (4): 043902.
- [11] Kippenberg T J, Spillane S M, Armani D K, et al. Fabrication and coupling to planar high-Q silica disk microcavities[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83 (4): 797-799.
- [12] Armani D K, Kippenberg T J, Spillane S M, et al. Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip[J]. Nature, 2003, 421: 905-908.
- [13] Aoki T, Dayan B, Wilcut E, et al. Observation of strong coupling between one atom and a monolithic microresonator[J]. Nature, 2006, 443: 671-674.
- [14] Xiao Yun-feng, Han Zheng-fu, Guo Guang-can. Quantum computation without strict strong coupling on a silicon chip[J]. Phys Rev A, 2006, 73: 052324.
- [15] Xiao Yun-feng, Han Zheng-fu, Gao Jie. Generation of multi-atom Dicke states with quasi-unit probability through the detection of cavity decay[J]. J Phys B: At Mol Opt Phys, 2006, 39: 485-491.