

УДК 533.9:621.315.592

МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ BOSCH-ПРОЦЕСС ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. С. Рудый^{a, *}, О. В. Морозов^{b, **}, С. В. Курбатов^{a, ***}

^aЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, 150003 Россия

^bЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

**e-mail: moleg1967@yandex.ru

***e-mail: kurbatov-93@bk.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Представлен метод формирования конических структур в циклическом плазмохимическом процессе травления кремния с использованием фоторезистивной маски сферической формы. Метод использует возможности управления профилем структуры за счет управления селективностью процесса травления кремния и фоторезиста. В данной работе для контроля величины селективности каждый цикл известного двухстадийного Bosch-процесса травления кремния дополняется третьей стадией травления фоторезиста в кислородсодержащей плазме. На основании экспериментальных результатов разработана модель трансформации контура фоторезистивной маски в процессе травления. В соответствии с модельными представлениями рассчитаны параметры дополнительной стадии для каждого цикла травления кремния. В результате получены конические структуры с близким к заданной величине наклоном боковых стенок.

Ключевые слова: метод, плазмохимическое травление, Bosch-процесс, конический профиль, селективность травления, кремний, сферическая форма маски.

DOI: 10.31857/S1028096021050162

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые структуры с коническим профилем находят применение в различных микро-технологиях, например, формирование антибликового покрытия для повышения эффективности солнечных элементов [1], увеличение площади поверхности твердотельных литий-ионных аккумуляторов для повышения удельной емкости и плотности мощности [2], в интегральных микросхемах применяются отверстия конической формы для трехмерной интеграции и в качестве контактных окон для возможности конформного напыления слоев металлизации [3]. Такие конические структуры получают методами плазмохимического травления канавок в кремнии с положительным углом наклона боковых стенок (ширина канавки уменьшается с увеличением глубины). Существуют различные подходы для формирования профиля канавок.

Один подход основан на управлении анизотропией травления кремния, другой подход на

управлении селективностью травления кремния по отношению к маске. Управление анизотропией травления может осуществляться изменением соотношения газовой смеси в плазме SF_6/C_4F_8 [4], SF_6/O_2 [5, 6]. В цитируемых работах получают канавки с положительным углом наклона боковых стенок за счет усиленной пассивирующей способности смеси. Однако, такие процессы характеризуются низкой скоростью травления, при этом и глубина канавок ограничена единицами мкм. Увеличение пассивирующей способности стадии пассивации использовали также в быстром циклическом Bosch-процессе травления [7]. Метод позволяет получать канавки глубиной до 20 мкм при угле наклона стенок не менее 85° . Глубокие канавки (до 100 мкм) получены в работе [8], где управление анизотропией травления достигается включением дополнительной стадии изотропного травления в анизотропный Bosch-процесс. В результате последовательного подтравки под маску формируется положи-

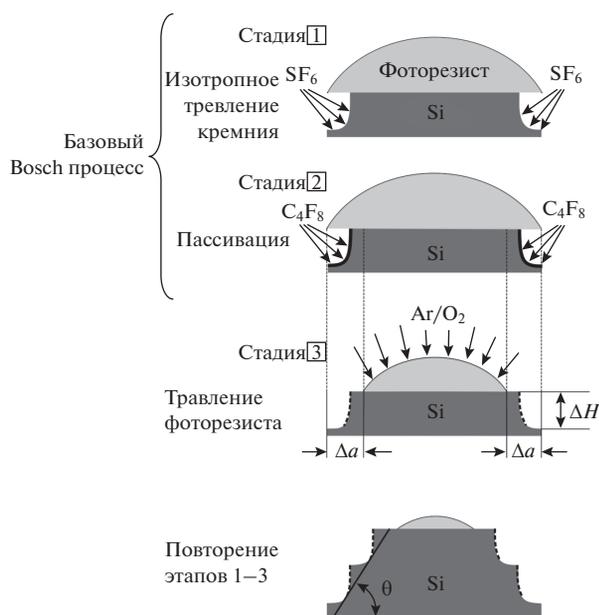


Рис. 1. Принцип формирования конической структуры.

тельный угол наклона стенок, величина которого контролируется, в том числе длительностью дополнительной стадии. В качестве недостатка данного метода авторы отмечают отклонения профиля стенок от конусности. Другой подход (управление селективностью травления) подразумевает использование маски со сглаженным профилем. Сглаженный профиль маски, полученный термическим оплавлением фоторезиста, применяли в работе [9] для получения конических структур в кремнии травлением в плазме SF₆/O₂. В работе [10] в качестве маски применяется фоторезистивная структура переменной толщины, изготовленная методом “grey-scale” фотолитографии. Управление переносом 3D-рисунка маски в кремний проводился настройкой селективности процесса глубокого Bosch травления.

Общим признаком в реализациях этих подходов является то, что управление селективностью или анизотропией не может проводиться независимо от других параметров процесса травления. В патенте [11] предложена концепция процесса травления через маску со скругленными краями, где травление маски и кремния разделено на два этапа, которые повторяются заданное количество

Таблица 1. Параметры маски

Исходная		После оплавления	
h_{int} , мкм	2.3 ± 0.1	h_0 , мкм	2.83 ± 0.06
$2a_{int}$, мкм	10.3 ± 0.2	$2a_0$, мкм	10.5 ± 0.3
		R_0 , мкм	6.3 ± 0.3

раз. Такой способ управления селективностью обеспечивает большую гибкость при выборе режимов травления для получения требуемой геометрии конических структур.

Целью данной работы является разработка метода управления профилем кремниевых структур в плазмохимическом процессе травления. Концепция, предложенная в [11] реализована нами в модернизированном Bosch-процессе травления кремния через термически оплавленную маску фоторезиста. Каждый цикл разработанного анизотропного Bosch-процесса дополняется третьей стадией травления фоторезиста в кислородсодержащей плазме. Управление селективностью проводили настройкой параметров третьей стадии. Стадии формирования конической кремниевой структуры модернизированного Bosch-процесса представлены на рис. 1. Угол наклона θ контролируется независимыми величинами смещения края маски Δa и глубиной травления ΔH в одном цикле травления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве маскирующего материала использовали фоторезист S1318 SP15, который наносили методом центрифугирования на кремниевую пластину КЭФ 4.5 (100) диаметром 100 мм при частоте вращения 2000 об./мин. При проведении фотолитографических процессов использовался фотошаблон с рисунком в виде чередующихся “прозрачных” и “непрозрачных” полос номинальной ширины 10 мкм. Полученная маска с прямоугольным профилем подвергалась термической обработке в сушильном шкафу для оплавления при температуре 145°C в течение 20 мин. Параметры оплавления были подобраны экспериментально так, чтобы за счет сил поверхностного натяжения формировалась цилиндрическая форма маски [12, 13]. На рис. 2 показаны результаты оплавления маски фоторезиста. Параметры поперечного сечения маски (до и после оплавления) приведены в табл. 1. Геометрические размеры маски и кремниевых структур контролировались с помощью растрового электронного микроскопа Supra 40 (Carl Zeiss, Германия).

Пластина с подготовленной маской была разделена на отдельные прямоугольные пластинки площадью ~2 см² (далее образцы). Образцы приклеивались на поверхность цельной пластины со слоем окисла ~1 мкм для того, чтобы избежать загрузочного эффекта в процессе травления.

Плазмохимическое травление кремния выполнялось на установке Plasmalab Systems 100 (Oxford Instruments, Великобритания) с источником индуктивно-связанной плазмы (ICP 360). Параметры модернизированного Bosch-процесса травления представлены в табл. 2.

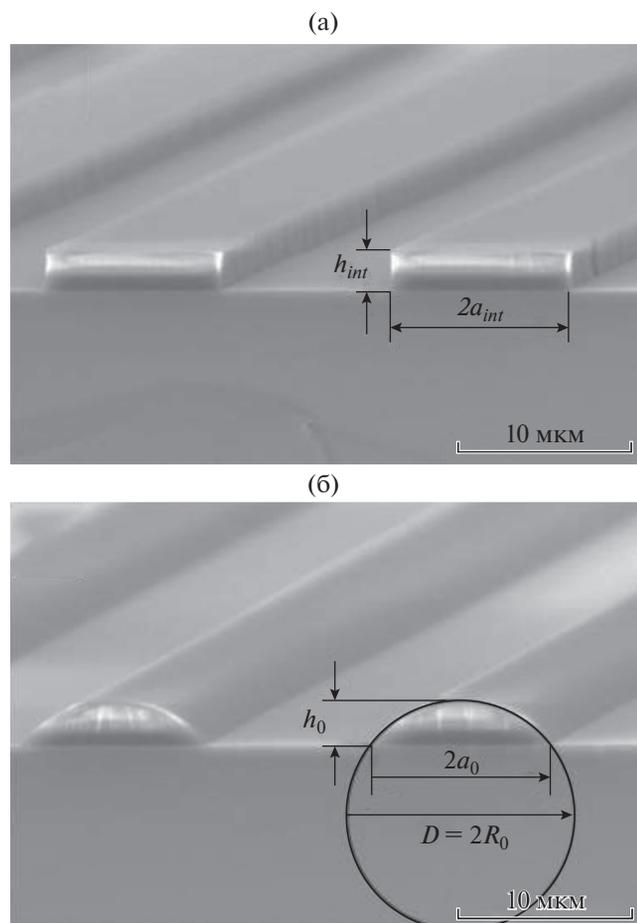


Рис. 2. РЭМ-изображения маски фоторезиста: а – изображение исходной маски, б – маска после оплавления.

На рис. 3 представлен результат базового Bosch-процесса травления, количество циклов $n = 10$. Базовый процесс характеризуется высокой селективностью $S(\text{Si}/\text{mask}) = \Delta H/\Delta h_i \sim 100$, при этом наличие скругленного профиля не влияет на

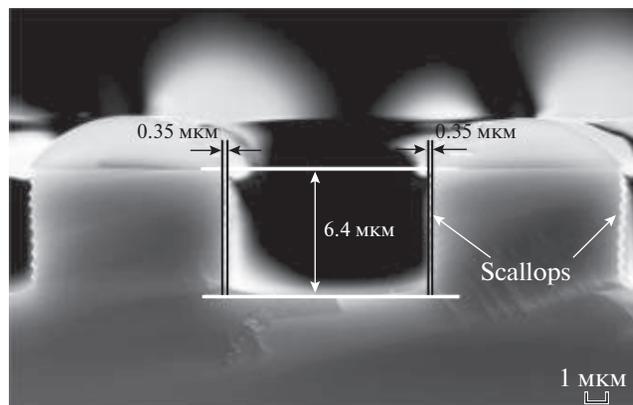


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного сечения структур при $t_i = 0$ с.

характерный для Bosch травления прямоугольный профиль структур. Форма поверхности стенок в виде периодически повторяющихся гребешков (scallops) определяется изотропным характером травления кремния в SF_6 плазме.

Трансформацию контура маски в модернизированном процессе изучали посредством измерений параметров: h , R , a при разной суммарной длительности дополнительных стадий t_{Σ} . Процессы травления проводили как при фиксированной, так и при переменной от цикла к циклу длительности дополнительной стадии t_i (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для надежного управления профилем кремниевых структур необходимо знать, как изменяется параметр a в процессе травления. Учитывая, что травление фоторезиста происходит преимущественно в кислородсодержащей плазме, взаимосвязь между параметрами маски (рис. 2б) в процессе травления можно описать выражением:

Таблица 2. Параметры циклического процесса на разных стадиях

Параметры	Стадия		
	травление кремния	пассивация	травление фоторезиста
Длительность, с	8	5	$t_i = 0-77$
Мощность (ICP), Вт	2000	1200	2000
Мощность смещения, Вт	15	5	0
Давление, Па	3.9	2.7	1.3
Поток SF_6 , нсм ³ /мин	60	0	0
Поток C_4F_8 , нсм ³ /мин	0	100	0
Поток O_2 , нсм ³ /мин	0	0	25
Поток Ag, нсм ³ /мин	0	0	75

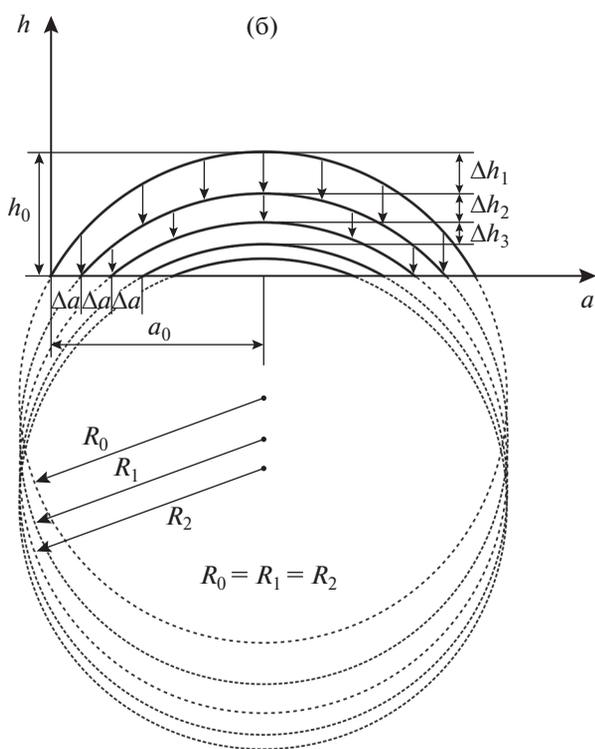
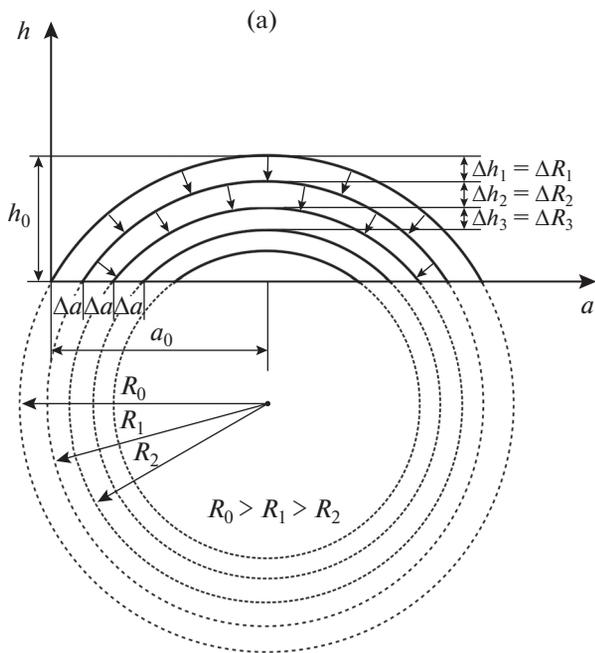


Рис. 4. Схематическое изображение контуров маски при разных параметрах h , $\Delta a = \text{const}$: а – изотропный механизм, б – анизотропный механизм.

$$a(t_{\Sigma}) = [2h(t_{\Sigma})R(t_{\Sigma}) - h^2(t_{\Sigma})]^{1/2}. \quad (1)$$

Геометрическое соотношение (1) между параметрами a , h , R справедливо при сохранении формы поперечного сечения маски в виде сегмента круга [12]. Сдвиг края маски Δa будет различным

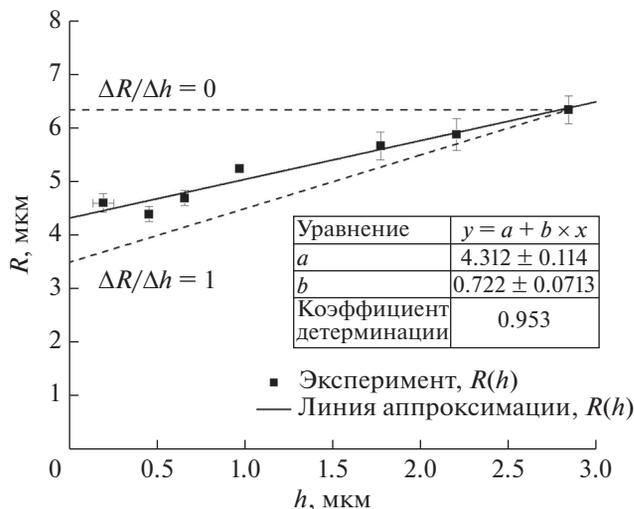


Рис. 5. Экспериментальная зависимость и линейные интерполяции $R(h)$.

при одном и том же Δh в зависимости от механизма травления, который определяется параметрами дополнительной стадии травления. Рассмотрим два граничных случая, когда механизм имеет изотропный или анизотропный характер. Графические построения, иллюстрирующие разный характер трансформации параметров маски в форме окружности приведены на рис. 4. При чисто изотропном механизме вектор скорости травления в каждой точке контура маски направлен по радиусу окружности, поэтому $\Delta R = \Delta h$ (рис. 4а). При чисто анизотропном механизме вектор скорости травления направлен вертикально вниз, так что радиус кривизны маски не изменяется $\Delta R = 0$ (рис. 4б). В качестве степени изотропии процесса травления фоторезиста примем коэффициент $k = \Delta R / \Delta h$. С учетом этого, для чисто изотропного травления $k = 1$, для чисто анизотропного $k = 0$.

Механизм травления фоторезиста был установлен путем сравнения экспериментальных данных с модельными представлениями (рис. 5).

В выбранных нами условиях дополнительной стадии механизм травления носит смешанный характер. Коэффициент $k = 0.72 \pm 0.07$ был вычислен на основе экспериментальной зависимости (рис. 5). Здесь мы полагаем $k = \text{const}$, поскольку экспериментальные зависимости $R(t_{\Sigma})$ и $h(t_{\Sigma})$ с хорошей точностью интерполируются линейной функцией (рис. 6). Скорости изменения параметров v_R и v_h определяются по углу наклона соответствующих зависимостей.

На основании полученных аппроксимаций выражение (1) можно записать в виде:

$$a(t_{\Sigma}) = [2(h_0 - v_h t_{\Sigma})(R_0 - k v_R t_{\Sigma}) - (h_0 - v_h t_{\Sigma})^2]^{1/2} \quad (2)$$

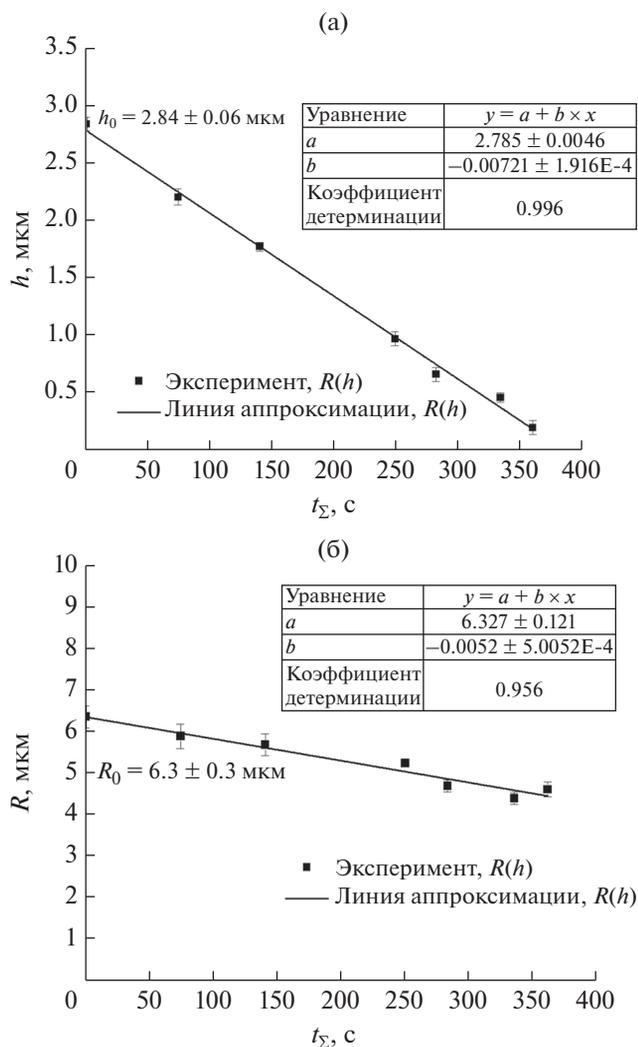


Рис. 6. Зависимость толщины (а) и радиуса (б) маски от суммарной длительности дополнительной стадии.

где: $h_0 = 2.78$ мкм, $R_0 = 6.33$ мкм, $v_h = 7.2$ нм/с, $v_R = 5.2$ нм/с, $k = v_R/v_h = 0.72$.

Экспериментальная зависимость $a(t_\Sigma)$ удовлетворительно описывается формулой (2) с $k = 0.72$ (рис. 7).

В режиме травления с постоянной длительностью дополнительных стадий t_i получаются кремниевые структуры со скругленным профилем стенок. На рис. 8 представлено РЭМ-изображение кремниевых структур полученных при $t_i = 60$ с.

Кремниевые структуры имеют гребенчатую форму поверхности, количество гребешков соответствует количеству циклов травления. Высота структуры со скругленным профилем стенок определяется селективностью процесса травления. Скругленная форма стенок является следствием нелинейного характера зависимости $a(t_\Sigma)$.

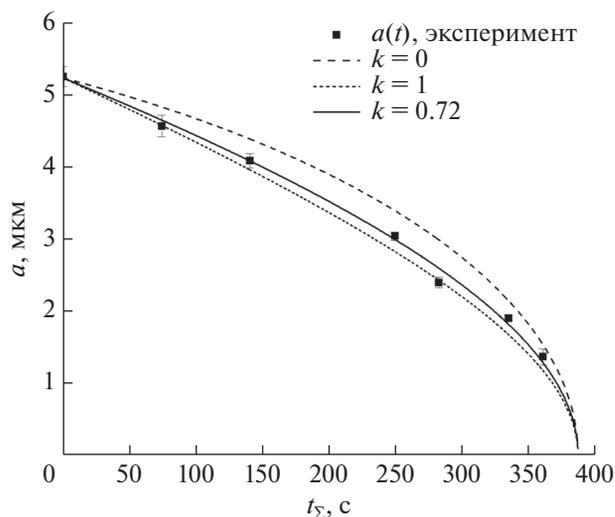


Рис. 7. Экспериментальные данные $a(t)$ и функции $a(t_\Sigma)$, рассчитанной по формуле (2), при разных величинах k .

Полученную функциональную зависимость $a(t_\Sigma)$ (2) использовали для определения длительности дополнительной стадии процесса травления кремния с целью формирования конических структур с постоянным углом наклона стенок θ . Условие $\theta = \text{const}$ будет выполняться при одинаковом сдвиге маски Δa в каждом цикле модернизированного Bosch-процесса травления. Для обеспечения одинакового сдвига маски Δa необходимо определить длительность дополнительной стадии травления t_i для каждого цикла. Величину t_i рассчитывали с использованием численного интегрирования мгновенной скорости изменения a :

$$\Delta a_i = \int_{\tau_i}^{\tau_{i+1}} \frac{\partial a(t_\Sigma)}{\partial t_\Sigma} dt_\Sigma. \quad (3)$$

Выбранное значение $\Delta a_i = \text{const}$ соответствует значению интеграла (3) при определенных пределах интегрирования $0 - \tau_1$, $\tau_1 - \tau_2 \dots \tau_i - \tau_{i+1}$. Эти пределы интегрирования определяют длительность дополнительной стадии на i -ом цикле $t_i = \tau_{i+1} - \tau_i$. Результаты расчета t_i для каждого цикла травления структур со сдвигом $\Delta a_i = 0.60$ мкм приведены в табл. 3.

Величина $\Delta a_i = \text{const}$ определяет целевой угол наклона стенок структуры в соответствии с выражением:

$$\theta = \frac{180}{\pi} \arctg \frac{\Delta H}{\Delta a_i}. \quad (4)$$

Угол наклона θ определяется в том числе скоростью травления кремния. В модернизированном процессе травления скорость травления кремния



Рис. 8. РЭМ-изображение поперечного сечения структур, количество циклов травления – 6, селективность $S(\text{Si}/\text{mask}) \sim 1.5$.

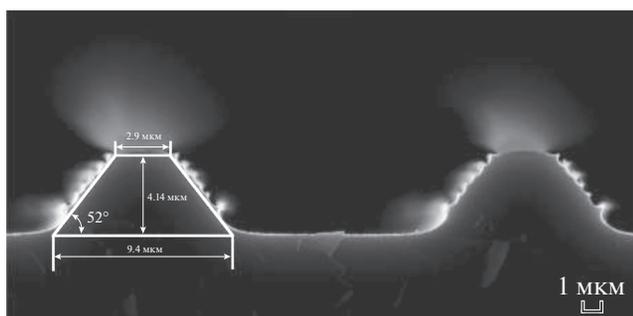


Рис. 9. РЭМ-изображение поперечного сечения структур за 6 циклов травления.

выше, чем в базовом Bosch-процессе. Глубина травления за один цикл $\Delta H = 0.69$ мкм, против $\Delta H = 0.64$ мкм (рис. 3). Это связано с тем, что в базовом процессе некоторая доля стадии травления затрачивается на удаление пассивирующей пленки. В модернизированном процессе поверхность кремния очищена в кислородсодержащей плазме, и травление кремния происходит полное время стадии травления. Результат травления в

модернизированном Bosch-процессе, при условиях согласно табл. 3, представлен на рис. 9.

Полученные кремниевые структуры имеют угол наклона стенок $\theta_{\text{exp}} = 52^\circ \pm 1^\circ$. Величина угла θ_{exp} несколько отличается от целевого значения $\theta_{\text{tag}} = 49^\circ$, соответствующего выбранному параметру $\Delta a_i = 0.60$ мкм. При вычислении значения θ_{tag} ширина основания кремниевой структуры полагалась равной $2a_0$. Однако ширина основания структуры последовательно уменьшается за счет изотропной составляющей травления кремния в каждом цикле Bosch-процесса (рис. 3). За счет этого величина θ_{exp} немного больше значения θ_{tag} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный метод управления селективностью травления посредством изменения длительности дополнительной стадии модернизированного Bosch-процесса позволяет контролировать процесс переноса формы маски в кремний. Добавление стадии травления в кислородсодержащей плазме к базовому Bosch-процессу незначительно сказывается как на степени анизотропии, так и на скорости травления кремния. Расчеты, проведенные на основе исследования механизма травления фоторезиста, позволяют достаточно точно предсказывать профиль стенок формируемых кремниевых структур. Целевая кремниевая структура с правильной конической формой профиля получена в результате управления селективностью в пределах от 1.2 до 2.4. Достаточно грубая гребенчатая форма поверхности стенок структур связана с параметрами базового Bosch-процесса, которые были выбраны для наглядной демонстрации метода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯРГУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheon S.-E., Lee H.-S., Choi J., Jeong A.R., Lee T.S., Jeong D.S., Lee K.-S., Lee W.-S., Kim W.M., Lee H., Kim I. // Scientific Reports. 2017. V. 7. № 7336. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07463-7>
2. Talin A.A., Ruzmetov D., Kolmakov A., McKelvey K., Ware N., Gabaly F.E., Dunn B., White H.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 47. P. 32385. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12244>
3. Li R., Lamy Y., Besling W.F., Roozeboom F., Sarro P.M. // J. Micromech. Microeng. 2008. V. 18. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/12/125023>

Таблица 3. Рассчитанные параметры процесса и маски

№ цикла	t_i , с	h_i , мкм	$S(\text{Si}/\text{mask})$	R_i , мкм	a_i , мкм
0	0	2.78	—	6.33	5.24
1	74	2.25	1.2	5.92	4.64
2	69	1.75	1.3	5.53	4.04
3	62	1.30	1.5	5.18	3.44
4	55	0.91	1.7	4.87	2.84
5	46	0.58	2.0	4.62	2.24
6	37	0.31	2.4	4.41	1.64

4. *Saffih F., Con C., Alshammari A., Yavuz M., Cui B.* // J. Vac. Sci. Technol. 2014. V. 32. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1116/1.4901420>
5. *Figueroa R.F., Spiesshoefer S., Burkett S.L., Schaper L.* // J. Vac. Sci. Technol. 2005. V. 23. № 5. P. 2226. <https://doi.org/10.1116/1.2041654>
6. *Dixit P., Vähänen S., Salonen J., Monnoyer P.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2012. V. 1. № 3. P. 107. <https://doi.org/10.1149/2.022203jss>
7. Patent 6849554B2 (US). Method of etching a deep trench having a tapered profile in silicone. / Inventors. *Rattner M., Chinn S.D.* // 2005. P. 1–6.
8. *Roxhed N., Griss P., Stemme G.* // J. Micromech. Microeng. 2007. V. 17. № 5. P. 1087. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/5/031>
9. *De Boer M.G., Gardeniers J.G.E., Jansen H.V., Smulders E., Gilde M., Roelofs G., Sasserath J.N., Elwenspoek M.* // J. Microelectromechanical S. 2002. V. 11. № 4. P. 385. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2002.800928>
10. *Waits C.M., Morgan B., Kastantin M., Ghodssi R.* // Sensors and Actuators. 2005. V. 119. № 1. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.03.024>
11. Patent 20020166838A1 (US). Sloped trench etching process. / Inventor. *Nagarajan R.* // 2002. P. 1–6.
12. *O'Neill F.T., Sheridan J.T.* // Optik. 2002. V. 113. № 9. P. 391. <https://doi.org/10.1078/0030-4026-00186>
13. *Nussbaumyx P., Völkely R., Herzigy H.P., Eisnerz M., Haselbeckz S.* // Pure Appl. Opt. 1997. V. 6. P. 617. <https://doi.org/10.1088/0963-9659/6/6/004>

A Modified Bosch Etching Process for Formation of Tapered Structures on Silicon Surface

A. S. Rudy^{1,*}, O. V. Morozov^{2,**}, S. V. Kurbatov^{1,***}

¹*Yaroslavl Demidov State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

²*Valiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, 150007 Russia*

**e-mail: rudy@uniyar.ac.ru*

***e-mail: moleg1967@yandex.ru*

****e-mail: kurbatov-93@bk.ru*

The method of etching structures with a tapered sidewall profile using the cyclic plasma-chemical etch of silicon and photoresist with rounded shape as mask is presented. The ability to control profile of the structure by adjusting the etching selectivity of silicon and photoresist is the main idea of this method. In this work, the third stage of photoresist etching in oxygen-containing plasma was added to two-stage cycle Bosch process to manipulating the etching selectivity. The model of transformation contour of the photoresist mask during etching process based the experimental result has been developed. The additional stage parameters were calculated for each cycle etching in accordance with model concepts. As a result, the silicon structures with close to the target value angle of tapered sidewall profile were obtained.

Keywords: method, plasma-chemical etching, Bosch process, tapered sidewall profile, etch selectivity, silicon, rounded shape mask.