

Grabado anisotrópico de silicio para aplicación en micromaquinado usando plasmas de $SF_6/CH_4/O_2/Ar$ y $SF_6/CF_4/O_2/Ar$

C. Reyes-Betanzo

*Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica,
Apartado Postal 51 72000, Puebla, México
e-mail: creyes@inaoep.mx*

S. A. Moshkalyov y J.W. Swart

*Centro de Componentes Semiconductores, UNICAMP,
6061 CEP. 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil*

Recibido el 30 de enero de 2003; aceptado el 8 de septiembre de 2003

Investigamos el grabado iónico reactivo de silicio usando plasmas con mezclas de gases que contienen flúor $SF_6/CH_4(CF_4)/O_2/Ar$ para su aplicación en microsistemas electromecánicos. Examinamos la velocidad de grabado y la anisotropía del perfil en función de la composición del gas, del material del electrodo y de la potencia de radio frecuencia. La profundidad de grabado se determina usando un perfilómetro y los perfiles grabados se analizan mediante un microscopio electrónico de barrido. Como material enmascarante, usamos una película de aluminio depositada por evaporación. Obtuvimos una alta anisotropía de grabado de 0.95 con profundidades de 20 a 30 micras y velocidades de grabado de aproximadamente 0.3 a 0.66 $\mu m/min$. El grabado altamente anisótropo se basa en un mecanismo que aumenta el bombardeo de iones y protege las paredes por polimerización y/u oxidación para evitar el grabado lateral. Sin embargo, bajo condiciones de grabado anisótropo se observaron considerables daños en las superficies grabadas (formación de rugosidad). Para mejorar la morfología de la superficie realizamos procesos húmedos y secos de limpieza para remover los residuos superficiales producto del grabado iónico reactivo.

Descriptores: MEMS; silicio; grabado profundo; plasma; anisotropía.

We investigated the reactive ion etching of silicon using $SF_6/CH_4(CF_4)/O_2/Ar$ gas mixtures containing fluorine for MEMS applications. Etch rates and anisotropy of etch profiles were examined as a function of gas composition, material of electrode, and RF power. Etch depths were measured using a profilometer, and etch profiles were analyzed by scanning electron microscope. As a mask material, an aluminium film deposited by evaporation, was used. High anisotropy of etching of 0.95 was achieved at etch depths up to 20-30 micrometers and etch rates of approximately 0.3-0.6 $\mu m/min$. Highly anisotropic etching is based on a mechanism that enhance the ion bombarding and protects the sidewalls due to polymerization and/or oxidation mechanisms in order to avoid the lateral etch. However, under the anisotropic etching conditions, considerable damages of the etched surfaces (roughness formation), were observed. After etching experiments, wet / dry cleaning procedures were applied to remove surface residues resulting from the reactive ion etching and to improve the etched surface morphology.

Keywords: MEMS; silicon; deep etching; plasma; anisotropy.

PACS: 5275Rx; 8165cf.

1. Introducción

El grabado anisótropo y profundo de silicio es una etapa importante en muchas de las tecnologías usadas en la fabricación de microdispositivos [1, 2]. El espesor de muchos elementos de estos dispositivos puede ser superior a decenas de micras y para conseguir esto es necesaria una alta velocidad de grabado. En el caso del grabado por plasma usando SF_6 es posible obtener altas velocidades de grabado de silicio (del orden de 1 $\mu m/min$). Sin embargo, el grabado seco a base de flúor es espontáneo (químico) en su mayoría resultando con esto un perfil isotrópico de grabado, es decir, con la misma velocidad vertical y lateral de grabado. Para mejorar la anisotropía, es necesario añadir otros gases que promuevan la inhibición del grabado lateral. Adicionando oxígeno al gas SF_6 se mejora considerablemente la anisotropía debido a la oxidación de la superficie lateral del silicio [3]. El efecto de inhibición del grabado es más fuerte en las paredes donde no existe bombardeo de iones, mientras que la oxidación afecta en menor grado el grabado vertical, debido que los iones

que llegan a la superficie remueven constantemente la capa de silicio oxidado formado durante el proceso. Cabe resaltar que se requiere de un fuerte bombardeo de iones para obtener una velocidad de grabado relativamente alta. No obstante, debido a varios mecanismos de micromascaramiento durante el grabado usando plasmas de SF_6/O_2 , se produce en muchos casos una alta rugosidad (por lo tanto, baja reflexión de la luz) en la superficie del silicio grabado. Este fenómeno se ha definido como “black-silicon” [4]. Con altos contenidos de oxígeno en la mezcla $SF_6/O_2/Ar$, existe una gran reducción de la velocidad de grabado de silicio, que llega a valores de 0.3 $\mu m/min$ o inferiores, debido a una fuerte oxidación superficial, lo cual es inaceptable para propósitos de grabado profundo. Como una alternativa, se ha propuesto añadir a la mezcla SF_6/O_2 , gases a base de carbono como CHF_3 [4], para la formación de polímero consiguiendo con esto un grabado anisótropo y con una superficie lisa del silicio, pero la función del gas CHF_3 en el proceso no es completamente clara. Debemos destacar que en este trabajo son importantes dos puntos: la rugosidad de la superficie y la anisotropía del perfil

(el factor de anisotropía está definido como $A=1-V_L/V_V$; V_L , velocidad de grabado lateral, V_V -velocidad de grabado vertical). En relación a la rugosidad existe la hipótesis de que el gas CHF_3 ayuda a remover la capa superficial oxidada, a través de la formación de productos volátiles como CO y CO_2 , previniendo con esto el micromascaramiento y una fuerte rugosidad en la superficie. Con respecto a la anisotropía, no es muy claro todavía cuál es el mecanismo más importante para la inhibición del grabado lateral: polimerización u oxidación. En nuestros experimentos, en vez de CHF_3 usamos CF_4 o CH_4 que son más comunes y de fácil adquisición. En la mayoría de los experimentos, se adicionó gas argón a la mezcla con el objetivo de estabilizar el plasma y de proporcionar un mayor bombardeo de iones. Los resultados obtenidos muestran que es posible un grabado rápido y anisótropo de silicio utilizando las mezclas $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ y $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Para remover los residuos, producto del grabado iónico reactivo y para alisar la superficie del silicio, fueron realizados procesos húmedos y secos de limpieza en las muestras grabadas.

2. Procedimiento experimental

2.1. Experimentos de grabado

Para estos experimentos empleamos un sistema de plasma por excitación RF (13.56MHz) acoplado capacitivamente, asimétrico, de placas paralelas. La configuración de este sistema es para grabado iónico reactivo donde la potencia de radio frecuencia (RF) es aplicada al electrodo menor de aluminio (12 cm de diámetro). El electrodo superior está conectado a las paredes de la cámara. Se midió una tensión de DC entre los electrodos, que es aproximadamente igual a la tensión de autopolarización que existe entre el plasma y el electrodo menor en un reactor asimétrico. Los experimentos se elaboraron con muestras de Si monocristalino tipo p (100) usando Al como enmascarante. En algunos experimentos se colocó una oblea de silicio de 100 mm sobre el electrodo menor usada como soporte de las muestras. Las profundidades de grabado se determinaron usando un perfilómetro Dektak y los perfiles se inspeccionaron usando un microscopio electrónico de barrido (MEB). El tiempo de grabado varió entre 10 y 60 min. La presión usada en los experimentos fue de 60 mTorr con un flujo total de gases entre 47.5 y 55 sccm y potencias de 130 y 150 W. La tensión de autopolarización medida fue de 540 a 660 V.

2.2. Experimentos de limpieza postgrabado

Se realizaron dos diferentes procesos para limpiar la superficie del silicio después del grabado:

- 1) La muestra se colocó en agua desionizada dentro de un recipiente sellado y después se aplicó una excitación por microondas con alta potencia de 640 W durante 15 minutos.

- 2) Para suavizar la superficie grabada, la muestra se sometió a un grabado de tiempo corto por plasma de alta densidad por excitación ECR (resonancia ciclotrónica de electrones).

Para controlar la energía de los iones se aplica una potencia de RF (13.56 MHz) al substrato proporcionando una tensión negativa adicional de autopolarización. Finalmente, la muestra fue sometida a un proceso convencional de limpieza RCA y después fue sumergida por algunos segundos en ácido fluorhídrico (HF), todo esto con el objetivo de retirar los residuos superficiales del silicio y la capa pasivadora formada durante el grabado.

3. Resultados y discusión

Para obtener procesos de grabado con las características requeridas, como son una alta velocidad y anisotropía, hemos realizado un estudio donde variamos algunos de los parámetros más importantes del proceso, como son la proporción de flujo de gases en la mezcla, la potencia de RF y el material del electrodo. Mantuvimos una presión fija en un nivel relativamente bajo de 60 mTorr, debido que esto nos ayuda a aumentar la velocidad de grabado por el alto bombardeo de iones. Los resultados presentados en las Figs. 1-4, muestran el impacto de los parámetros básicos del proceso sobre la velocidad de Cabe destacar que la repetibilidad de los resultados presentados se determinó entre el 95 y 90 %, para la mayoría de los puntos, basándonos en los resultados obtenidos de entre 3 a 5 series de experimentos. La Fig. 1 muestra el comportamiento de la velocidad de grabado en función del flujo del gas SF_6 , usado como fuente principal de los radicales de F. Los flujos de CH_4 y O_2 son relativamente altos (17.5 sccm), grabado. lo que puede asegurar una buena pasivación en las paredes de la estructura. Observamos un aumento casi lineal de la velocidad con el flujo de SF_6 , alcanzando valores su-

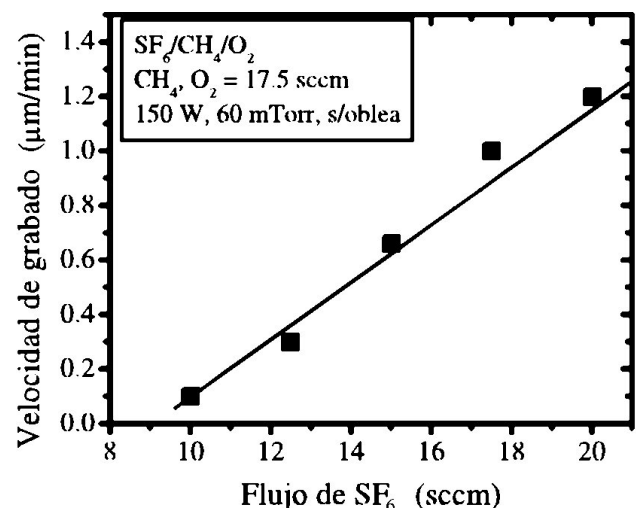


FIGURA 1. Velocidad de grabado vs flujo de SF_6 , plasma de $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Flujos de $\text{CH}_4=\text{O}_2=17.5$ sccm, 150 W, 60mTorr, tensión de DC variada (550 - 580V).

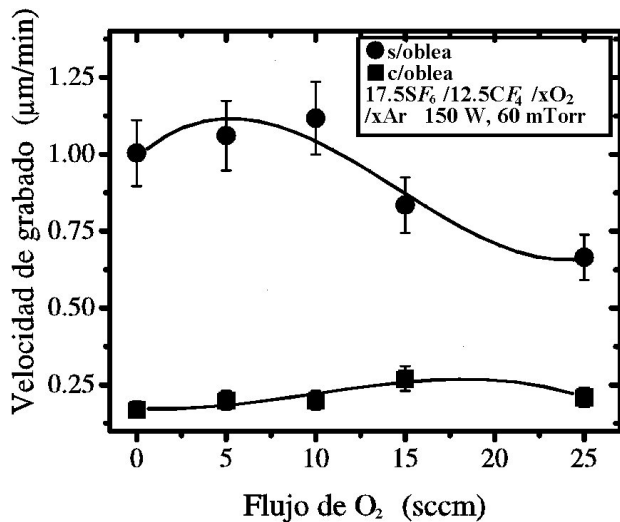


FIGURA 2. Velocidad de grabado vs flujo de O_2 , plasma de $SF_6/CF_4/O_2/Ar$. Efecto del material del electrodo. Flujos de $SF_6=17.5$ sccm, $CF_4=12.5$ sccm, 150 W, 60 mTorr, tensión de DC variada (340 - 590 V).

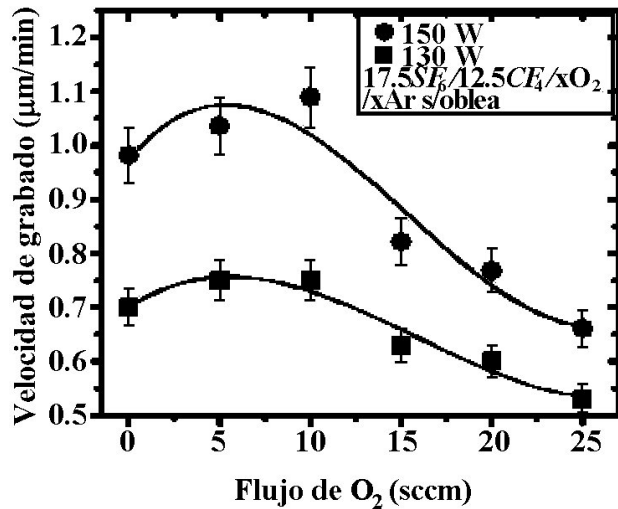


FIGURA 3. Velocidad de grabado vs flujo de O_2 , plasma de $SF_6/CF_4/O_2/Ar$. Efecto de la potencia RF. $SF_6=17.5$ sccm, $CH_4=12.5$ sccm, 60 mTorr, tensión de DC variada (275 - 500 V).

periores a $1 \mu\text{m}/\text{min}$ con flujos altos de SF_6 . Sin embargo, en esta serie de experimentos, sólo fue posible obtener una buena anisotropía del perfil con un valor de la velocidad de grabado de aproximadamente $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$, con flujo de SF_6 de 12.5 sccm o menor. Como un ejemplo de grabado lateral (*undercut*), en la Fig. 5 presentamos una fotografía MEB del perfil de grabado en un plasma rico en SF_6 (17.5 sccm de SF_6 , 12.5 sccm de CF_4 y 20 sccm de O_2 , con 150 W y 60 mTorr), con velocidad de grabado vertical de $0.75 \mu\text{m}/\text{min}$. En un estudio anterior [5] observamos que la condición de alta anisotropía se combina con valores bajos o intermedios de la velocidad de grabado. En el perfil de la figura se observa un claro grabado lateral con velocidad de aproximadamente $0.15 \mu\text{m}/\text{min}$, lo que se traduce en un factor de anisotropía de aproximadamente 0.7.

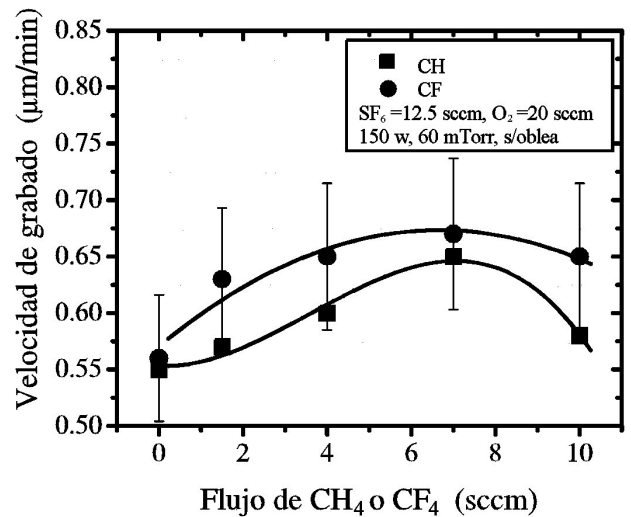


FIGURA 4. Velocidad de grabado vs flujo de CH_4 y CF_4 , plasma de $SF_6/CH_4(CF_4)/O_2/Ar$. Flujos de $SF_6=12.5$ sccm, $O_2=20$ sccm, 150 W, 60m Torr, tensión de DC variada (640 - 650 V).

Por otro lado, la velocidad de grabado vertical depende de la concurrencia (equilibrio dinámico) entre varios procesos: oxidación, polimerización y grabado del silicio. Siendo estos procesos auxiliados por el bombardeo iónico, pero que no se presenta en el grabado lateral. Por tal motivo, es posible incrementar la velocidad de grabado vertical e inhibir el grabado lateral, modificando la proporción del flujo de los demás gases que conforman la mezcla (CH_4 o CF_4 y O_2) hasta encontrar una condición óptima de alta velocidad y anisotropía, como lo muestran a continuación algunos resultados. En la Fig. 2 presentamos otra serie de resultados de nuestro estudio, donde se muestra el efecto del material del electrodo, es decir, una oblea de silicio colocada sobre el electrodo de aluminio. La velocidad de grabado se presenta en función del flujo de O_2 , usando un flujo de 17.5 sccm de SF_6 y 12.5 sccm de CF_4 , operando con 150 W y 60 mTorr. Estudios previos sobre espectros-copía de emisión óptica (técnica de actinometría) [6], mostraron que la oblea consume una considerable cantidad de flúor atómico producido en el plasma. En este contexto, introducir la oblea tiene un efecto semejante a la reducción del flujo de SF_6 . Este efecto resulta en una notable disminución de la velocidad de grabado en la muestra de silicio. Observamos que los valores obtenidos cuando no se usa la oblea, se incrementan por arriba del 100 % en comparación con los valores obtenidos cuando se usa la oblea.

En ambas curvas se observa una ligera tendencia de aumento o saturación de la velocidad con la incorporación de pequeños flujos de O_2 , y luego enseguida una notable reducción en la velocidad de grabado. Esto puede ser asociado al hecho de que con altos flujos de O_2 puede existir una mayor oxidación en la superficie del silicio, lo que impide el grabado rápido del silicio. En base a estos resultados significativos, en la mayor parte de los experimentos, no se usó la oblea de silicio como material de electrodo. En la Fig. 3 presentamos el efecto de la potencia RF (130 y 150 W) sobre la velocidad de grabado en función del flujo de O_2 , usando

un flujo de 17.5 sccm de SF_6 y 12.5 sccm de CF_4 . Como era de esperar, con potencia mayor se produce una velocidad de grabado mayor. En ambas curvas, observamos nuevamente un máximo de la velocidad con valores intermedios del flujo de O_2 (donde, aparentemente, los efectos de oxidación y polimerización en la superficie del silicio son mutuamente minimizados), y después una rápida caída de la velocidad debido a una fuerte oxidación superficial. Cabe resaltar todavía que el aumento relativamente pequeño de la potencia de RF de 130 para 150 W (15 %) junto con el incremento de la tensión de autopolarización (no superior al 15 %), resulta en un crecimiento significativo de la velocidad de grabado. El aumento es mayor para las velocidades máximas (probablemente donde la oxidación superficial es menor) alcanzando casi el 40 %. Estos resultados muestran el papel fundamental del bombardeo de iones en los mecanismos superficiales que resultan en el grabado vertical del material.

En la Fig. 4 presentamos los resultados de la comparación entre los gases CH_4 y CF_4 sobre la velocidad de grabado. Ambos gases pueden usarse como fuente de polímero para la pasivación de las paredes. La figura muestra la velocidad de grabado en función del flujo de CH_4 y CF_4 , usando un flujo de 12.5 sccm de SF_6 y 20 sccm de O_2 . La diferencia entre los valores de la velocidad de grabado no excede el 10 %, con velocidades mayores cuando se usa el gas CF_4 . Esto se asocia al hecho de que este gas pueden producir al mismo tiempo flúor atómico para contribuir de mejor forma al grabado vertical del silicio. La diferencia entre los resultados de los perfiles de grabado, mostraron no diferir de manera notable. Al igual que en el caso del flujo de O_2 , en este caso también se observó un máximo local con valores intermedios de flujos del gas polimerizante, y después una tendencia de disminución de la velocidad, que puede ser atribuida a una mayor polimerización en la superficie. Podemos afirmar aún que las condiciones de ese máximo local fueron las mejores encontradas en términos de velocidad de grabado y anisotropía de perfil ($V_V=0.66 \mu\text{m}/\text{min}$, $A\approx 0.95$).

En algunos experimentos se observó la presencia de residuos y rugosidad de la superficie grabada (micromascaramiento), alcanzando niveles altos como se muestra en la Fig. 6, la fotografía MEB muestra con detalle este fuerte efecto de micromascaramiento que se acentúa más en condiciones de alta anisotropía, cuando el grabado lateral es inhibido. Este micromascaramiento se produce por la concurrencia de los procesos de oxidación y polimerización en la superficie, y en parte también puede atribuirse a la redeposición de aluminio del electrodo por el bombardeo de iones. El micromascaramiento observado en la Fig.6 es común en experimentos cuyo propósito es obtener grandes profundidades de grabado y varios estudios han tenido como objetivo el desarrollo de técnicas para limpiar y/o mejorar la calidad de la superficie grabada [7, 8]. En este trabajo también desarrollamos dos diferentes procesos de limpieza postgrabado.

La primera técnica de limpieza se basa en un proceso húmedo usando excitación por microondas. Esta técnica se

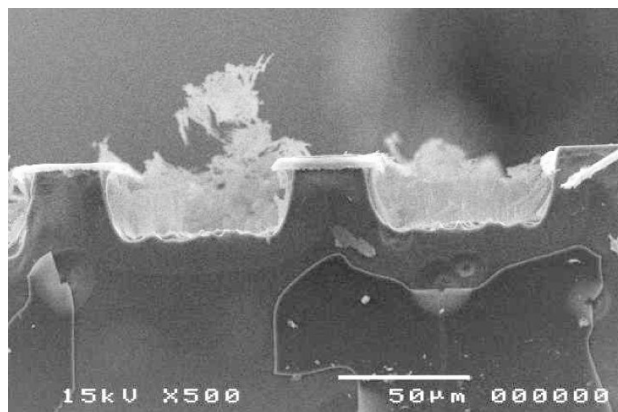


FIGURA 5. Fotografía MEB del perfil grabado en plasma de 17.5 SF_6 /12.5 CF_4 /20 O_2 , 150 W, 60 mTorr, 550 V, 0.75 $\mu\text{m}/\text{min}$, factor de anisotropía 0.7.

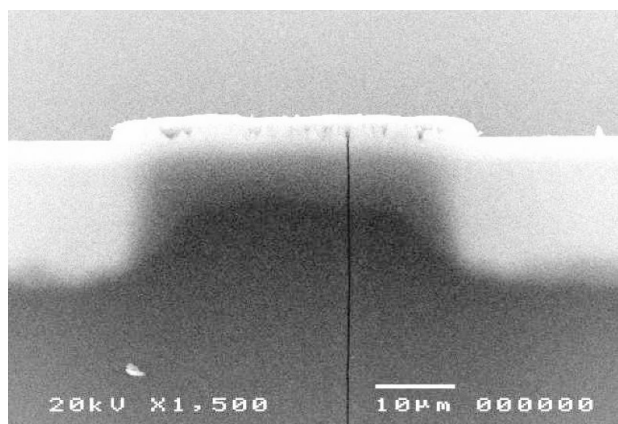


FIGURA 6. Fotografía MEB del perfil grabado en plasma de 12.5 SF_6 /4 CF_4 /20 O_2 /10Ar, 150 W, 60 mTorr, 650 V, 0.66 $\mu\text{m}/\text{min}$, factor de anisotropía 0.95. Resaltamos en la fotografía el fuerte micromascaramiento sobre la superficie grabada.

introdujo recientemente para grabado húmedo profundo de silicio [9]. Soluciones con KOH son usadas para el grabado de silicio, pero se reportó que aun con agua existe grabado debido a la producción de radicales OH producto de la disociación inducida por microondas. Las muestras se colocaron en agua desionizada dentro de un recipiente sellado y se aplicó una excitación por microondas a alta potencia de 640 W durante 15 minutos. Los residuos, producto del grabado, son retirados y la superficie es alisada. El segundo proceso de limpieza se elaboró en dos etapas. Primero, realizamos un grabado por plasma ECR con el objetivo de alisar la superficie. La composición de la mezcla de gases aplicada fue de $SF_6/O_2/Ar=13/6/5$ sccm a una presión de 20 mTorr. Potencia de ECR y RF de 750 y 100 W respectivamente, tensión de DC de 50 V. Finalmente la muestra se sometió a un proceso estándar de limpieza RCA para disolver los residuos orgánicos y luego se sumergió en HF por algunos segundos. Con esta técnica también los residuos son retirados y existe un alisamiento de la superficie. Era de esperar una mejoría en la morfología de la superficie con base en las características de grabado por plasma con descarga ECR donde los grados de

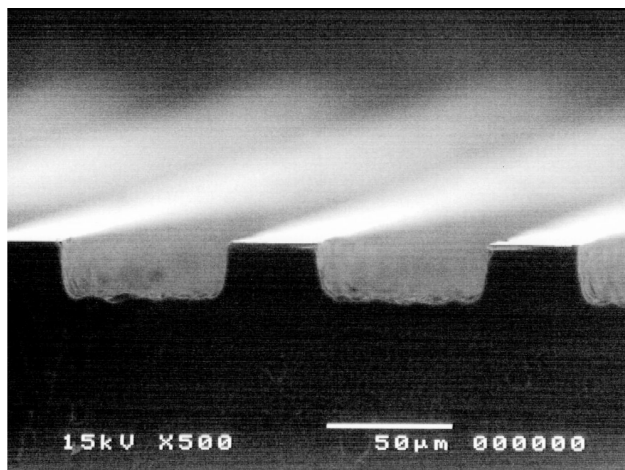


FIGURA 7. Fotografía MEB del perfil grabado después del proceso de limpieza por descarga ECR. Condiciones del proceso de limpieza: $13SF_6/6O_2/5Ar$, $750 W_{ECR}$, $100 W_{RF}$, 20 mTorr, 50 V, 15 minutos.

disociación e ionización son mucho mayores que los de una descarga RF acoplada capacitivamente usada en un sistema convencional RIE. Otra diferencia importante es que la tensión de DC es baja. Bajo condiciones ECR (alto flujo del radical flúor y alto flujo de iones con baja energía), los picos de las estructuras superficiales son grabados más rápido, por lo tanto la rugosidad de la superficie tiende a reducirse. En la Fig. 7, presentamos una fotografía MEB del perfil grabado de una estructura de silicio después de haber sido sometida a un proceso de limpieza con descarga ECR.

4. Conclusiones

Hemos presentado los resultados de un estudio experimental de grabado profundo de silicio en plasmas de $SF_6/CF_4/O_2/Ar$ y $SF_6/CH_4/O_2/Ar$. Es posible obtener perfiles anisotrópicos y velocidades de grabado relativamente altas optimizando los parámetros del proceso, principalmente, la proporción entre los flujos de gases: SF_6 (usado como fuente principal de radicales de flúor), O_2 y gases polimerizantes CF_4 o CH_4 . La optimización del proceso, en el sentido de obtener velocidades de grabado vertical relativamente altas ($0.5-0.7 \mu\text{m}/\text{min}$) y alta anisotropía (≈ 0.95), es posible debido a la diferencia entre las condiciones realizadas en la superficie horizontal (grabada) y vertical (paredes). En la superficie grabada, el bombardeo de iones puede proporcionar una fuerte aceleración del grabado, mientras que en las paredes (sin bombardeo) el grabado puede ser bloqueado por los procesos de oxidación y polimerización. También hemos demostrado que es posible mejorar significativamente la morfología de la superficie después del grabado por medio de procesos adecuados de limpieza. Los mecanismos de grabado fueron discutidos bajo diferentes condiciones del proceso. Los resultados presentados en este estudio, muestran importantes tendencias sobre el efecto de diversos parámetros del proceso que nos ayudan a comprender los mecanismos de grabado.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de las instituciones brasileñas FAPESP y CNPq.

1. G.S. Oehrlein y Y. Kurogi, *Mat. Sci. Eng.* **24** (1998) 153.
2. J. Kiihamäki, H. Kattelus, J. Karttunen y S. Franssila, *Sens. Actuators A* **82** (2000) 234.
3. C.P. D'Emic, K.K. Chan y J. Blum, *J. Vac. Sci. Tech. B* **10** (1992) 1105.
4. R. Legtenberg, H. Jansen, M. de Boer y M. Elwenspoek, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2020.
5. S.A. Moshkalyov, C. Reyes-Betanzo y J.W. Swart, *Proc. of the 17th International Symposium of Microelectronics Technology and Devices* (Porto Alegre, RGS, Brazil, 2002) p. 293.
6. C. Reyes-Betanzo, S.A. Moshkalyov, A.C. Ramos, J.A. Diniz y J.W. Swart, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) G179.
7. G.S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Tech. A* **11** (1993) 34.
8. H. Park *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4596.
9. J.A. Dziuban, *Sens. Actuators A* **85** (2000) 133.