材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024021901

基于光刻胶修正技术的石英锥形侧壁刻蚀工艺研究

刘　丹，乌李瑛*，沈赟靓，张文昊，刘　民，权雪玲，程秀兰

（上海交通大学 电子信息与电气工程学院 先进电子材料与器件平台，上海 200240）

摘　要： 基于光刻胶修正技术，采用两步刻蚀法对石英锥形侧壁的刻蚀工艺进行了研究。首先利用 Ar，O_2，CF_4 气体对光刻胶刻蚀，将光刻胶的垂直侧壁修改为锥形侧壁。然后以此为掩膜实现光刻胶倾斜侧壁向石英材料的转移。两步刻蚀在同一个刻蚀腔室内完成。详细研究了光刻胶修正工艺中刻蚀气体流量、刻蚀功率、温度以及刻蚀时间等工艺参数对刻蚀速率、选择比以及刻蚀形貌的影响。通过综合优化工艺制备出刻蚀面光滑、倾斜角度为 60°的石英刻蚀形貌。该工作为氧化硅以及其他材料的倾斜侧壁刻蚀工作提供了有力的参考。

关键词： 石英；光刻胶修正；反应离子刻蚀；倾斜侧壁

中图分类号： TN304.7　**文章编号：** 1001－5868(2024)04－0607－06

Research on the Tapered Sidewall Etching of Quartz Based on Photoresist Modification Technology

LIU Dan, WU Liying, SHEN Yunliang, ZHANG Wenhao, LIU Min, QUAN Xueling, CHENG Xiulan

(Center for Advanced Electronic Materials and Devices, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, CHN)

Abstract: Quartz tapered sidewall etching using a two-step etching method was studied based on photoresist modification technology. First, the vertical sidewall of the photoresist was modified to a tapered profile using $Ar/O_2/CF_4$ plasma. Then, the tapered sidewall of the photoresist was transferred to quartz using the same etching chamber. The influences of gas flow, etching power, temperature, and etching time on the etching rate, selectivity, and morphology during the photoresist modification process were studied in detail. A tapered quartz profile with a sidewall angle of 60° and a smooth surface was prepared by optimizing the process parameters. This work provides a helpful guideline for the tapered sidewall etching of SiO_2, as well as other materials.

Key words: quartz; photoresist modification; reactive ion etching; tapered sidewall

0　引言

在光电子器件的制备工艺中，绝大多数器件要求刻蚀工艺能够实现侧壁垂直的形貌[1]，然而某些器件由于结构特殊，如图形衬底、多台面金属爬坡结构等，则需要对材料进行有角度的侧壁刻蚀。在微机电系统(MEMS)中，精确控制刻蚀结构的非垂直角度具有越来广泛的应用。一方面在 MEMS 器件薄膜封装工艺中，通常需要倾斜角度的 SiO_2 层作为牺牲层，因为垂直角度的牺牲层通常导致覆盖层出现裂缝[2-4]。另一方面，SiO_2 通常被用作绝缘层，特别是在制作顶部金属接触层时，具有一定倾斜角度的介质绝缘层能够通过倾斜侧壁的良好覆盖性来提高器件的可靠性。同时在光学产业中，具有倾斜侧面的微透镜、微槽、微锥、微棱镜等三维表面结构阵列对提升光学系统的成像质量有重要作用，并且已

收稿日期：2024－02－19.

基金项目：国家科技部“十四五”重点研发计划“高性能免疫现场检测系统研发”项目(2023YFC2413001).

* 通信作者：乌李瑛

成为智能手机、数码相机、空间光通信、红外探测、医疗设备和智能制导系统等领域的核心器件之一[5-7]。

在制作具有倾斜角度的 SiO_2 图形时，常采用光刻胶热熔工艺、灰度曝光等与后续的图形转移工艺（如干法刻蚀等）相结合的技术[8-10]，以及各项异性与各项同性刻蚀技术结合的工艺来实现[11]。其中，通过热熔法制备光刻胶倾斜侧壁的工艺，与光刻胶的厚度、热熔温度以及时间等密切相关，而在小尺寸图形的制造工艺中重复性不佳，因此在关键尺寸小于 5 μm 的工艺中并未被广泛采用。另一方面，由于灰度曝光工艺的掩膜版制作成本以及难度高于常规模版，也未被广泛使用。而各项异性与各项同性刻蚀技术相结合的工艺需要使用两个独立的腔室，成本远高于其他刻蚀方法[12]。

在之前的工作中，我们详细研究了光刻工艺和刻蚀工艺对石英刻蚀侧壁倾角以及形貌的影响，获得石英浅锥孔阵列倾角在 77°～90°范围内可调[13]。但是想要获得更小倾角的石英侧壁，仅依靠调整干法刻蚀或光刻工艺参数难以达到。据 Oehrlein 等报道，在各向异性刻蚀时，如图 1 所示的掩膜角度 θ_{mask} 与刻蚀材料的角度 θ_{film} 之间存在如下的关系[9,14]：

$$S_R = \tan\theta_{film} / \tan\theta_{mask} \tag{1}$$

式中，刻蚀选择比 S_R 为膜层刻蚀速率和掩膜蚀速率的比值。侧壁倾角是指侧壁与样品表面的夹角，与侧壁的倾斜程度成反比。从公式(1)中可以看出，薄膜的刻蚀倾角与刻蚀选择比和掩膜角度密切相关。如图 2 所示为刻蚀材料倾角与掩膜倾角及刻蚀选择比之间的关系，可以看出随着刻蚀选择比的增加，想要获得倾斜度高的薄膜侧壁，所需的掩膜倾角越小。在我们之前的研究中，光刻胶与石英之间刻蚀选择比接近 1∶1，理论上可以实现掩膜形貌的 100%转移。

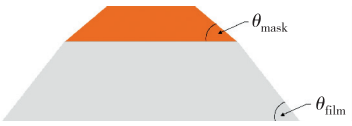


图 1　刻蚀角度示意图

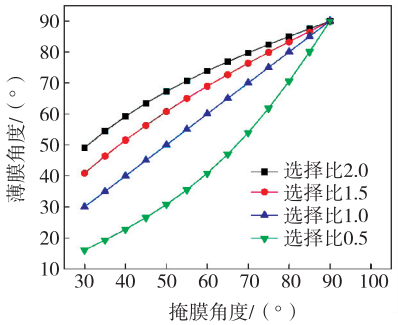


图 2　在不同刻蚀选择比下掩膜角度与薄膜角度之间的关系

本文基于之前的研究工作，首先利用反应离子刻蚀将垂直的光刻胶掩膜修正为具有倾斜侧壁的形状，然后通过石英干法刻蚀工艺，实现光刻胶掩膜的转移，在石英上制备出角度为 60°的光滑锥形侧壁。

1　实验

基片选用直径为 100 mm、厚度为 500 mm 的 JGS1 石英。光刻胶选用 Merck 公司的 AZ4330 正性光刻胶（厚度为 3.5 μm@3 000 rpm），光刻后的掩膜侧壁轮廓接近垂直。在德国 Sentech 公司的 SI-500 型感应耦合等离子体刻蚀系统进行光刻胶修正刻蚀，以修正后的光刻胶作为掩膜，在同一台刻蚀机上对石英材料进行刻蚀。在整个刻蚀工艺过程中，样品在同一个刻蚀腔室内完成，无需暴露在大气中。本文采用我们在之前的研究中得到的倾斜侧壁石英干法刻蚀工艺[13]，主要研究光刻胶修正的干法刻蚀工艺对最终石英刻蚀浅锥孔的刻蚀形貌、侧壁倾角和刻蚀质量的影响。

刻蚀深度通过 KLA-tencor 公司的表面探针式轮廓仪 P7 测量，表面粗糙度用 Bruker 公司生产的原子力显微镜 ICON 测量，利用德国 Zeiss 公司的双束聚焦离子束系统 Auriga 制备截面，并进行侧壁形貌分析以及倾角测试。

2　结果与讨论

2.1　刻蚀气体 CF_4 流量对刻蚀结果的影响

实验中固定 ICP 功率和 RF 功率，腔室压强设定为 1.0 Pa，温度稳定为 20 ℃，固定 O_2 和 Ar 的气体流量比（1∶1），研究 CF_4 流量对刻蚀结果的影响，结果如图 3 所示。随着 CF_4 气体流量的增加，石英的刻蚀速率不断增加，从开始的 0.3 nm/s 增加至 2.4 nm/s，这是因为随着 CF_4 气体的加入，腔室中主要作用于石英刻蚀的 F 离子基团的数量增多[15-16]。而光刻胶的刻蚀速率则随着 CF_4 含量先增加后降低，是由于对光刻胶刻蚀起作用的主要为高活性氧原子和 Ar 离子基团，当 CF_4 从无到有时，工作气体中出现了活性离子 F，会促使更多的氧分子分解形成高活性氧原子，光刻胶的刻蚀速率增加

并在某处达到最大值。当 CF_4 气体超过一定浓度时，稀释了腔室内的 Ar 离子和活性氧原子浓度，使得光刻胶的物理、化学作用均减弱，因此随着 CF_4 流量的继续增大，光刻胶的刻蚀速率反而下降。同时由于光刻胶速率变化趋势相对石英刻蚀速率的变化来说比较平缓，光刻胶对石英的刻蚀选择比呈现出逐渐降低的趋势。在光刻胶修正工艺中，我们并不希望有过多的石英被刻蚀，这会影响到后续石英锥形侧壁的形成，因此光刻胶对石英的刻蚀选择比应该尽可能大。

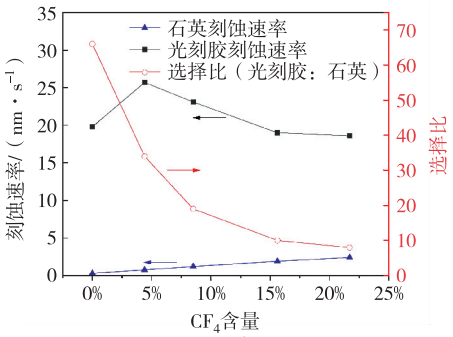
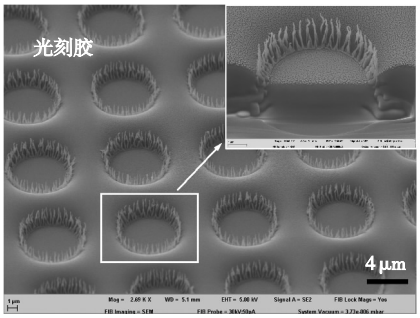
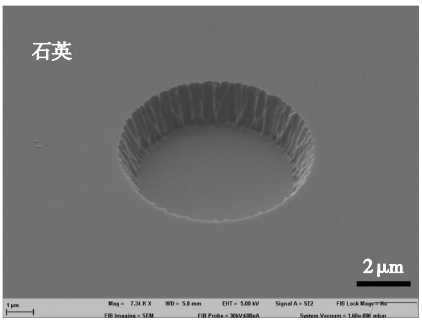


图 3 CF_4 含量对刻蚀速率和刻蚀选择比的影响

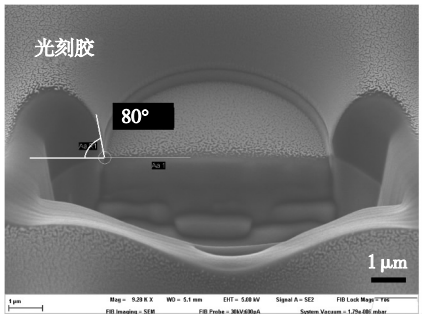
图 4(a)为不添加 CF_4 时的光刻胶刻蚀形貌，可以看出光刻胶侧壁出现絮状物，并且会转移至后续的石英刻蚀工艺中，引起石英侧壁粗糙，如图 4(b)所示。而当 CF_4 加入后，这种现象随即消失，这可能是因为氟基气体的加入，有利于刻蚀副产物的分解并被抽离。当CF_4 含量从 8%增加至 20%时，光



(a) CF_4 含量为 0 时的光刻胶 SEM 图



(b) 以此为掩膜刻蚀的石英 SEM 图



(c) CF_4 含量为 24%时的光刻胶 SEM 图

图 4 CF_4 含量对刻蚀形貌的影响

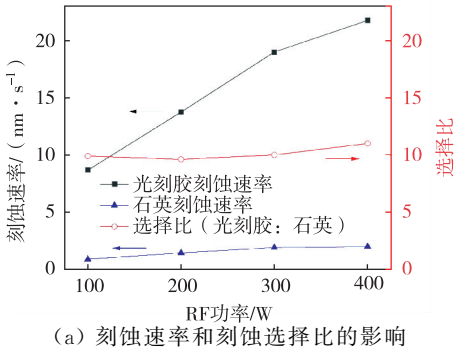
刻胶刻蚀角度从 60°增加至 80°，如图 4(c)所示，这是因为过多的 CF_4 加入使得工艺气体达到了过饱和状态，导致辉光放电产生的离子过剩，增加了反应粒子之间的碰撞，使得这些原本轰击刻蚀表面的反应粒子失去较多的能量，削弱了粒子的物理轰击作用。与此同时，增加反应气体流量，抽走活性物质也会导致部分反应粒子未与光刻胶反应便与废气一起抽走，从而导致刻蚀倾角难以形成。

由刻蚀结果可知，添加适量的 CF_4 有利于提高刻蚀表面的质量，但是当 CF_4 含量过高时，一方面会导致过多的石英被刻蚀，另一方面会导致刻蚀侧壁倾角增加。

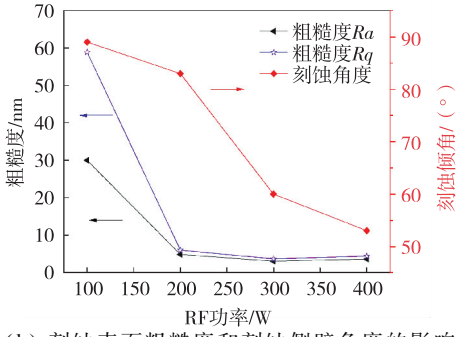
2.2 RF 功率对刻蚀的影响

实验中固定 ICP 功率、腔室压力以及气体流量，研究 RF 功率变化对整个刻蚀过程的影响，结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出，将 RF 功率由 100 W 增加至 400 W，光刻胶的刻蚀速率由 8.7 nm/s 显著提升至 22 nm/s，同时石英的刻蚀速率也从 0.9 nm/s 逐渐增加至 2 nm/s，而刻蚀选择比基本维持在 10∶1 左右。RF 功率是形成下电极自偏压的主要原因，等离子体会受到指向衬底方向的力作用，自偏压改变时，等离子体到达衬底时的能量发生改变，从而影响刻蚀作用。当 RF 功率较低时，等离子体的能量低，物理刻蚀机制减弱，同时利用物理轰击打断被刻蚀材料的化学键能力减弱，化学刻蚀也不充分，因此石英和光刻胶的刻蚀速率低，同时也导致刻蚀角度的增加，如图 5(b)所示。由图 5(b)中还可以看出，随着 RF 功率的提高，刻蚀表面的粗糙度先明显降低而后缓慢增加，这是因为当 RF 功率较低时，物理轰击作用较小，刻蚀的副产物不易挥发，附着于刻蚀表面并形成微掩膜，导致表面粗糙度增大。但是过高的 RF 功率，也会对底部产生强烈的物理轰击作用从而导致粗糙度变大，同时导致底部出现明显的刻

蚀凹槽，如图 6 所示。因此在进行 RF 偏压功率的选择时，除刻蚀倾角外，还需要充分考虑刻蚀表面的质量。



（a）刻蚀速率和刻蚀选择比的影响



（b）刻蚀表面粗糙度和刻蚀侧壁角度的影响

图 5　RF 功率对各参数的影响

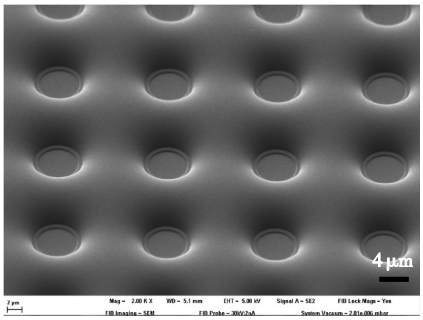


图 6　RF 功率为 400 W 时的光刻胶刻蚀 SEM 图

2.3　ICP 功率对光刻胶刻蚀的影响

实验中固定其他工艺参数不变，改变 ICP 功率，研究其对刻蚀的影响，结果如图 7 所示。从图中可以看出，石英和光刻胶的刻蚀速率随着 ICP 功率的变化并没有出现明显的波动。这是因为随着 ICP 功率的增加，等离子体内的活性基团以及等离子体密度增加，提高了干法刻蚀中的化学刻蚀机制，同时，随着 ICP 功率的增加衬底偏压会降低，使得离子对理想衬底撞击的动能减小，从而降低了物理刻蚀作用。因此在这个气体流量以及腔室压力条件下，刻蚀速率并不会因为 ICP 功率的变化而出现明显变化。

图 8 所示为不同刻蚀 ICP 功率时的掩膜修正后的形貌，可以看出，随着 ICP 功率的增加，掩膜的倾角减小，同时掩膜侧壁逐渐呈现圆弧状，且刻蚀底部凹槽也更加明显。掩膜角度的变化可能是因为随着 ICP 功率的增加，各项同性的化学刻蚀逐渐起主导作用。而刻蚀凹槽的形成机理目前还不明确。

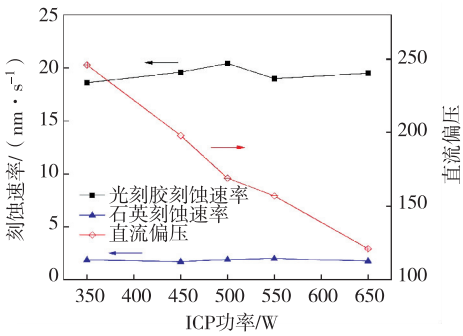
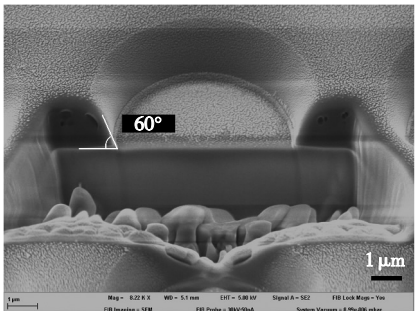
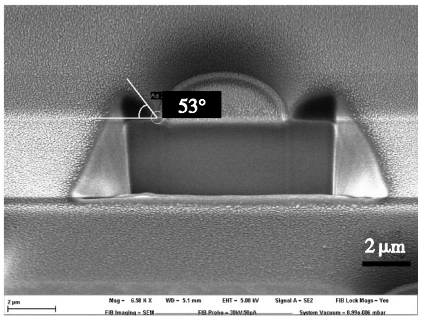


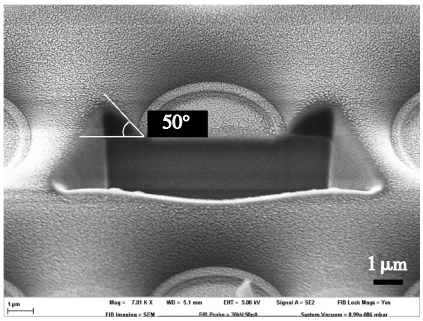
图 7　ICP 功率对偏压和刻蚀速率的影响



（a）350 W



（b）500 W



（c）650 W

图 8　不同 ICP 功率下光刻胶的 SEM 剖面图

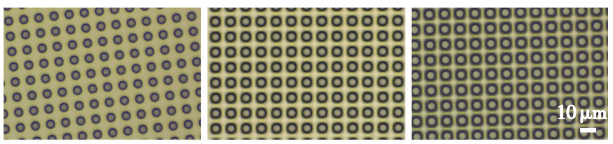
2.4 刻蚀温度和时间的影响

除上述功率、气体等因素外，刻蚀温度和时间均对光刻胶的刻蚀结果产生一定的影响。如表 1 所示为不同刻蚀温度时，刻蚀相同时间后石英表面的粗糙度测试结果。可以看出，当刻蚀温度比较低时，刻蚀表面粗糙度大，这是因为低温不利于刻蚀副产物的挥发，从而影响刻蚀表面质量。而当刻蚀温度过高时，在导热性较差的样品表面容易引起光刻胶碳化现象。石英的刻蚀速率随着温度的升高逐渐增加，而光刻胶的刻蚀速率并无明显变化，在相对低的刻蚀温度下，有利于提高刻蚀选择比。综合考虑目前最佳的刻蚀温度为 20 ℃。

表 1 刻蚀速率及粗糙度随温度的变化

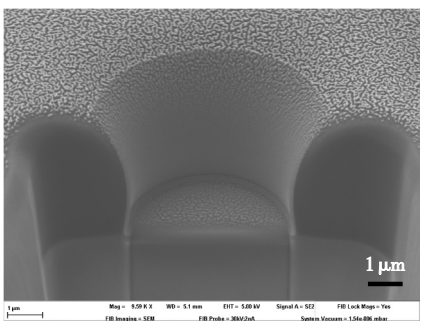
刻蚀温度/℃	10	20	30
石英刻蚀速率/(nm·s^{-1})	1.63	1.9	2
光刻胶刻蚀速率/(nm·s^{-1})	19.7	19	19.8
粗糙度 Ra/nm	3.75	2.61	2.56
粗糙度 Rq/nm	4.67	3.24	3.71

除刻蚀温度外，光刻胶刻蚀时间也对形貌产生很大的影响，如图 9 所示为不同刻蚀时间下光刻胶的显微镜照片。从图中可以看出，随着修正时间的

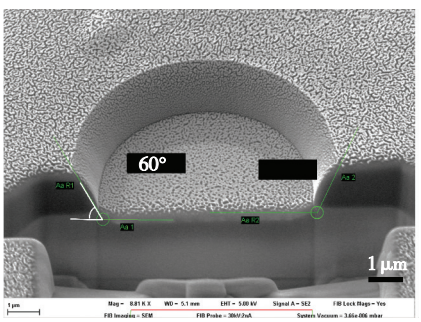


刻蚀前　　刻蚀50 s　　刻蚀100 s

图 9 不同修正刻蚀时间下光刻胶的显微镜照片



(a) 刻蚀 50 s



(b) 刻蚀 100 s

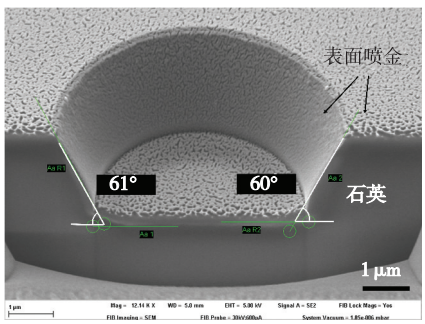
图 10 不同修正刻蚀时间下的光刻胶 SEM 剖面图

增加，光刻胶图形边缘线条越“粗”，说明侧壁越倾斜。同时从图 10 中可以看出，当刻蚀不充分时，仅顶部光刻胶形貌发生改变，随着刻蚀时间的延长，顶部的“斜面”逐步向下转移，形成倾斜的光刻胶形貌。

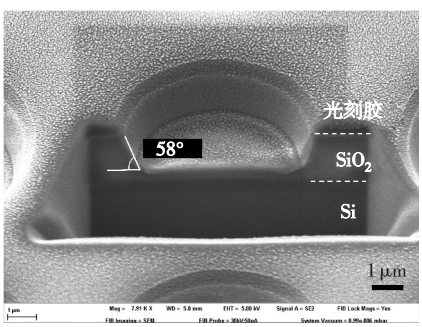
2.5 石英和 SiO_2 的刻蚀效果

综合考虑刻蚀表面粗糙度和侧壁倾斜度情况，采用以下条件对光刻胶进行修正刻蚀：ICP 功率为 500 W，RF 功率为 350 W，腔室压力为 1.0 Pa，Ar∶O_2=1∶1，CF_4 含量为 20%，修正后的光刻胶形貌见图 10(b)。随后以修正后的光刻胶作为掩膜，对石英进行刻蚀，得到的锥孔形貌如图 11(a)所示。对比图 10(b)(修正后的光刻胶)以及图 11(a)(刻蚀后的石英)，可以看出，经修正刻蚀后的光刻胶倾斜侧壁实现了 1∶1 向石英基底的转移。采用相同的条件进行了多次刻蚀，均得到了很好的刻蚀结果，说明此刻蚀条件具有很好的重复性。

采用相同的刻蚀条件对 PECVD 生长的 SiO_2 进行了两次刻蚀实验，同样得到了刻蚀质量高、侧壁倾斜角度为 58°的锥孔，如图 11(b)所示。由此可以看出，对石英表面的光刻胶修正工艺的研究，同样适合其他材料的倾斜刻蚀工艺。



(a) 石英刻蚀形貌



(b) SiO_2 刻蚀形貌图

图 11 刻蚀后石英和 SiO_2 的 SEM 剖面图

3 结论

本文采用两步刻蚀法，通过优化光刻胶掩膜修

正工艺，包括刻蚀气体流量及种类、刻蚀功率及刻蚀时间和温度等参数，在石英上制备出了角度为 60°的光滑锥形侧壁，具体结论如下：

(1)刻蚀气体对光刻胶修正刻蚀的形貌影响较大。适量 CF_4 气体的加入，有利于光刻胶光滑倾斜侧壁的形成，过量的 CF_4 气体则会导致刻蚀侧壁倾角增加以及石英刻蚀深度增加，不利于连续的石英倾斜侧壁的形成。

(2)获得倾斜光刻胶侧壁的最低 RF 功率为 200 W。当 RF 功率较低时，一方面刻蚀表面粗糙度大，另一方面刻蚀倾角难以形成。但是当 RF 功率超过 300 W 时，刻蚀倾角会逐渐降低并且刻蚀底部会出现明显凹槽。

(3)石英和光刻胶的刻蚀速率随着 ICP 功率的变化并没有出现明显的波动，刻蚀选择比也保持在相对稳定的范围。随着 ICP 功率的增加，刻蚀侧壁倾斜度增加，同时掩膜侧壁呈现圆弧状，刻蚀底部凹槽也更加明显。

(4)光刻胶修正刻蚀的时间和温度也是影响刻蚀结果的重要参数。刻蚀时间不足，底部无法形成倾斜侧壁。适当的刻蚀温度一方面有利于刻蚀表面质量，另一方面可避免光刻胶的碳化作用。

(5)通过优化工艺，采用两步刻蚀法同时在石英和 PECVD 生长的 SiO_2 上获得了表面质量高的倾斜刻蚀侧壁。

参考文献：

[1] 杜文涛，曾志刚，胡志宇. 氧化硅 RIE 刻蚀工艺研究[J]. 半导体光电，2014，35(1)：57-60.
Du Wentao，Zeng Zhigang，Hu Zhiyu. Study on reactive ion etching of SiO_2[J]. Semiconductor Optoelectronics，2014，35(1)：57-60.

[2] Bliznetsov V，Li B，Lee J W，et al. Plasma etching of SiO_2 with tapered sidewall for thin film encapsulation[C]// 2016 IEEE 18th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)，2016：688-690.

[3] Sharma J，Lee J W，Merugu S，et al. A robust bilayer cap in thin film encapsulation for MEMS device application[J]. IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.，2015，5(7)：930-937.

[4] Pornin J L，Gillot C，Parat G，et al. Wafer level thin film encapsulation for BAW RF MEMS[C]// 2007 Proceedings 57th Electronic Components and Technology Conference，2007：605-609.

[5] 周天丰，解加庆，梁志强，等. 光学微透镜阵列模压成形研究进展与展望[J]. 中国光学，2017，10(5)：603-618.
Zhou Tianfeng，Xie Jiaqing，Liang Zhiqiang，et al. Advances and prospects of molding for optical microlens array[J]. Chinese Optics，2017，10(5)：603-618.

[6] 王丹艺，薛常喜，李　闯，等. 基于微透镜阵列的电子内窥镜光学系统设计[J]. 光学学报，2018，38(2)：0222003.
Wang Danyi，Xue Changxi，Li Chuang，et al. Design of electronic endoscope optical system based on microlens array[J]. Acta Optica Sinica，2018，38(2)：0222003.

[7] Erdenebat M U，Piao Y L，Darkhanbaatar N，et al. Advanced mobile three-dimensional display based on computer-generated integral imaging[J]. Proc. SPIE，2018，10679：104-113.

[8] White L K，Meyerhofer D. Tapered resist wall profiles by flood exposure[J]. J. Electrochem. Soc.，1987，134(12)：3125.

[9] Ponoth S S，Agarwal N T，Persans P D，et al. Fabrication of micromirrors with self-aligned metallization using silicon back-end-of-the-line processes[J]. Thin Solid Films，2005，472(1/2)：169-179.

[10] Ohiwa T，Horioka K，Arikado T，et al. SiO_2 tapered etching employing magnetron discharge of fluorocarbon gas[J]. Jpn. J. Appl. Phys.，1992，31(2R)：405.

[11] Kim J-w，Kim J，Kim J-h. Interconnecting method for semiconductor device：U. S. Patent 5，591，675[P]. 1997-1-7.

[12] Stinnett J A，Brooks C B，Merry W R，et al. Oxide plasma etching process with a controlled wineglass shape：U. S. Patent 6，355，557[P]. 2002-3-12.

[13] 乌李瑛，刘　丹，权雪玲，等. 石英玻璃刻蚀浅锥孔阵列的工艺研究[J]. 半导体光电，2024，45(3)：434-441.
Wu Liying，Liu Dan，Quan Xueling，et al. Study on the technology of etching shallow taper hole arrays in quartz glass[J]. Semiconductor Optoelectronics，2024，45(3)：434-441.

[14] Oehrlein G S，Kurogi Y. Sidewall surface chemistry in directional etching processes[J]. Mater. Sci. Eng.：R：Rep.，1998，24(4)：153-183.

[15] Matsuo S. Selective etching of SiO_2 relative to Si by plasma reactive sputter etching[J]. J. Vac. Sci. Technol.，1980，17(2)：587-594.

[16] Schaepkens M，Oehrlein G S. A review of SiO_2 etching studies in inductively coupled fluorocarbon plasmas[J]. J. Electrochem. Soc.，2001，148(3)：C211.

作者简介：

刘　丹(1984—)，女，硕士，主要研究方向为微纳器件加工与制造、硅基光电子器件研究与制备；

乌李瑛(1983—)，女，上海市人，博士，助理研究员，主要研究方向为薄膜生长技术和纳米器件。