

## 铂电极的电感耦合等离子体刻蚀工艺研究

宋琳<sup>1\*</sup> 周燕萍<sup>1</sup> 左超<sup>1</sup> 上村隆一郎<sup>2</sup> 杨秉君<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 爱发科(苏州)技术研究开发有限公司, 江苏, 苏州, 215026)<sup>(2)</sup> 爱发科株式会社, 日本, 神奈川县, 茅崎市, 253-8543)

2023-11-03 收稿, 2024-03-22 收改稿

**摘要:** 铂(Pt)金属因其特有的优良性能被广泛用作电极材料, 干法刻蚀是获得器件图形的关键工艺技术, 另外为了避免使用有毒性的 $Cl_2$ , 本文采用 $Ar/BCl_3$ 作为刻蚀工艺气体, 光刻胶作为刻蚀掩膜, 对Pt电极材料做了干法刻蚀工艺的研究, 系统地分析了电感耦合等离子体源功率、射频偏压功率、气体流量比例、工艺气压以及基板温度对刻蚀速率和刻蚀形貌的影响。得到刻蚀速率为159.7 nm/min, 侧壁角度为 $63^\circ$ , 片内刻蚀速率均匀性(152.4 mm、5个点、边缘去边5 mm)为 $\pm 1.75\%$ , 关键尺寸损失量小于1%的刻蚀结果。

**关键词:** 电感耦合等离子体(ICP); 铂(Pt)电极; 刻蚀速率; 刻蚀形貌; 均匀性

中图分类号: TN305 文献标识码: A 文章编号: 1000-3819(2024)03-0264-05

## A Study on Inductively Coupled Plasma Etching Process of Platinum Electrode

SONG Lin<sup>1</sup> ZHOU Yanping<sup>1</sup> ZUO Chao<sup>1</sup> KAMIMURA Ryuichirou<sup>2</sup> YANG Bingjun<sup>1</sup><sup>(1)</sup> ULVAC Research Center Suzhou Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu, 215026, CHN)<sup>(2)</sup> ULVAC, Inc., Chigasaki, Kanagawa, 253-8543, JPN)

**Abstract:** Platinum (Pt) metal has been widely used as electrode material because of its unique excellent properties. Dry etching is the key technology to manufacturing the device. In addition, to avoid using toxic  $Cl_2$ ,  $Ar/BCl_3$  was used as the etching process gas and photoresist was used as the etching mask. The dry etching process of Pt material was studied in this paper. Through a series of experiments, the effects of inductively coupled plasma (ICP) source power, radio frequency bias power, gas flow ratio, process pressure and substrate temperature on the etching rate and etching profile are analyzed. The etch rate is 159.7 nm/min, the sidewall angle is  $63^\circ$ , the uniformity of the etch rate (152.4 mm, 5 points, except edge 5mm) is  $\pm 1.75\%$ , and the loss of critical dimension amount is less than 1%.

**Key words:** inductively coupled plasma (ICP); platinum electrode; etch rate; etch profile; uniformity

## 引言

在无线通信和微机电系统

(Micro-electro-mechanical system, MEMS)等领域中, 铝(Al)、铜(Cu)、金(Au)、钛(Ti)、铂(Pt)等金属通常被用做电极材料, 其中Pt金属具有良好的导电性、催化活性和耐腐蚀性, 电化学性质非常稳定, 是

\* 联系作者: E-mail: lin\_song@ulvac.com

理想的电极材料<sup>[1]</sup>,得到越来越广泛的应用。例如,相比于传统的表面声波(Surface acoustic wave, SAW)谐振器和微波陶瓷谐振器,薄膜体声波谐振器(Film bulk acoustic resonator, FBAR)因具有体积小、功率容量大、插入损耗低和工作频率高等优势而受到广泛关注<sup>[2-4]</sup>。FBAR的结构为上下两层电极之间夹着压电薄膜,这两层电极都采用Pt材料。另外,锆钛酸铅(PZT)压电传感器中的上下两层电极也均采用Pt材料。这些器件的性能与电极材料的选择和刻蚀密切相关。

目前干法刻蚀常用的技术有电感耦合等离子体(Inductively coupled plasma, ICP)<sup>[5]</sup>、电子回旋共振(Electron cyclotron resonance, ECR)<sup>[6]</sup>、反应离子刻蚀(Reactive ion etching, RIE)以及磁增强反应离子刻蚀(Magnetic enhanced reactive ion etching, MERIE)<sup>[7]</sup>等。其中ICP刻蚀因其具有刻蚀损伤小、刻蚀速率高,而且是一种低气压、高密度的等离子体刻蚀技术而得到了最广泛的应用<sup>[8]</sup>。ICP刻蚀是化学反应结合物理轰击的共同作用下完成的,且可以通过ICP源功率和射频(Radio frequency, RF)偏压功率分别对等离子体的密度和离子轰击的强度进行控制<sup>[9]</sup>。

常用于刻蚀Pt的气体有Ar/Cl<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub>、CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>等<sup>[8-12]</sup>,但Cl<sub>2</sub>具有强烈的毒性。为了避免使用有毒性的Cl<sub>2</sub>,同时获得满足刻蚀速率大于100 nm/min、侧壁角度大于50°、表面平整光滑、均匀性小于±5%等要求的结果,本文利用爱发科公司的NE-550 ICP刻蚀装置,以Ar/BCl<sub>3</sub>为刻蚀工艺气体,对Pt电极材料进行了干法刻蚀工艺研究。

## 1 实验原理、方法和目的

采用氩气(Ar)和三氯化硼(BCl<sub>3</sub>)作为刻蚀工艺气体,ICP源在高强度磁场的辅助作用下将工艺气体分子电离分解成Cl<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Cl、BCl<sub>2</sub>、BCl、B<sup>+</sup>等活性粒子和基团参与化学反应,其中活性的中性粒子吸附到被刻蚀的材料表面并与表面的Pt发生化学反应,同时等离子体中离子在RF偏压的作用下对材料表面进行轰击,可以促进化学反应的进行,并且脱附刻蚀副产物。

本实验所用的设备为爱发科公司的NE-550的ICP刻蚀装置。此装置搭载13.56 MHz的源功率和12.5 MHz的RF偏压功率,可以在低气压下产生高密度的等离子体,功率可调范围是0~1 000 W。

实验中使用的基板是在Si衬底上溅射Pt膜(厚度160 nm),并用光刻胶作为掩膜(厚度1 350 nm),如图1所示。刻蚀工艺后采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观测刻蚀后的深度和形貌。先取用一些样品进行短时刻蚀,通过SEM观测的刻蚀深度和刻蚀时间来计算出Pt的刻蚀速率;再取用另外一部分样品进行过刻蚀,通过SEM观测刻蚀后的侧壁角度。实验目标是得到刻蚀速率大于100 nm/min、侧壁角度大于50°、表面平整光滑、均匀性小于±5%的刻蚀结果。

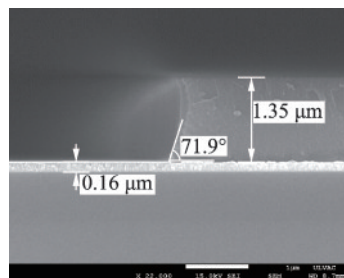


图1 实验样品的SEM初始形貌

Fig.1 Initial SEM morphology of experimental samples

## 2 实验结果与分析

### 2.1 ICP源功率对刻蚀结果的影响

实验采用单变量法,首先保持RF偏压功率、气体流量、工艺气压和基板温度等参数不变,只改变ICP源功率的大小,来研究ICP源功率对刻蚀速率和刻蚀形貌的影响。实验中分别设定ICP源功率为400、500、600、700和800 W,实验结果如图2所示。由图可见,Pt的刻蚀速率随ICP源功率的提高不断增大,从400 W时的108.9 nm/min增大到800 W时的136.1 nm/min。

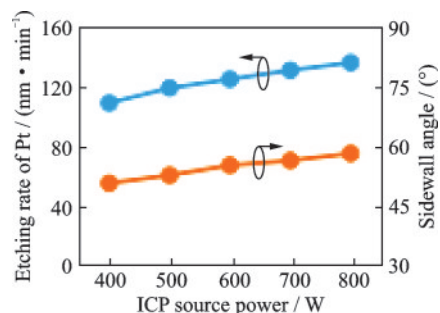


图2 Pt的刻蚀速率、侧壁角度与ICP源功率的变化曲线

Fig.2 Etch rate and sidewall angle as a function of ICP source power

随着 ICP 源功率的增大,等离子体的离化率也会随之增大,使等离子体内产生更多的离子和自由基。自由基可以参与化学性刻蚀,同时离子在偏压的作用下会加速对基板进行轰击,因此无论是自由基还是离子的增加都会对刻蚀速率产生积极作用。所以 Pt 的刻蚀速率随 ICP 源功率的增大而提高<sup>[13]</sup>。

另外,根据图 2 所示, Pt 的刻蚀侧壁角度也随 ICP 源功率的增大而提高,图 3 给出了刻蚀后利用 SEM 观测的刻蚀侧壁夹角的位置和角度。离子对基板的轰击能量越大,刻蚀就越趋向于非等向性的物理性刻蚀,在相同的偏压条件下, ICP 源功率越高,离化率就越大,也就是说会有更多离子在偏压作用下参与对基板的轰击,因此刻蚀侧壁的角度随之提高。

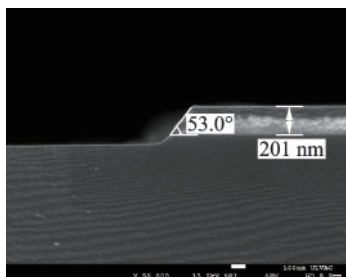


图 3 Pt 的刻蚀侧壁角度 SEM 图

Fig.3 SEM image of Pt etching sidewall angle

## 2.2 RF 偏压功率对刻蚀结果的影响

实验中保持 ICP 源功率、气体流量、工艺气压和基板温度等参数不变,只改变 RF 偏压功率大小来研究其对刻蚀速率和刻蚀形貌的影响。分别设定 RF 偏压功率为 300、350、400、450 和 500 W。实验结果如图 4 所示,随着 RF 偏压功率的提高, Pt 的刻蚀速率增加,从 300 W 时的 90 nm/min 增大到了 500 W 时的 150 nm/min。

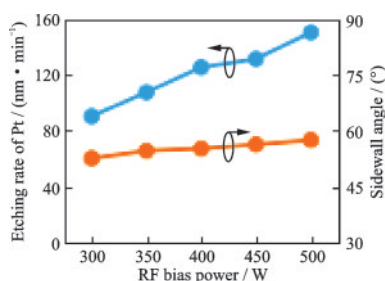


图 4 Pt 的刻蚀速率、侧壁角度与 RF 偏压功率的变化曲线

Fig.4 Etching rate and sidewall angle as a function of RF bias power

随着 RF 偏压功率的增加,直流偏压也会增大,更高的偏压会给等离子体中的带电离子提供更高的运动速度,并且非等向运动更显著。高速运动的离子对被刻蚀材料的表面进行轰击,造成物理性刻蚀。所以 Pt 的刻蚀速率随着 RF 偏压功率的提高而增大<sup>[14-15]</sup>。

## 2.3 气体流量比例对刻蚀的影响

实验中保持 ICP 源功率、RF 偏压功率、工艺气压和基板温度等参数不变,只改变气体流量比例来研究 Ar 和 BCl<sub>3</sub> 对刻蚀速率和形貌的影响。实验中设定气体总流量为 50 ml/min 且保持不变,改变 BCl<sub>3</sub> 占总气体流量的比例分别为 60%、50%、40%、30%、20%。实验结果如图 5 所示,随着 BCl<sub>3</sub> 在总气体流量中的比例降低, Pt 的刻蚀速率下降。 BCl<sub>3</sub> 比例降低,等离子体中的 Cl、BCl<sub>2</sub>、BCl 等自由基减少,使得化学反应减弱,因此 Pt 的刻蚀速率降低。

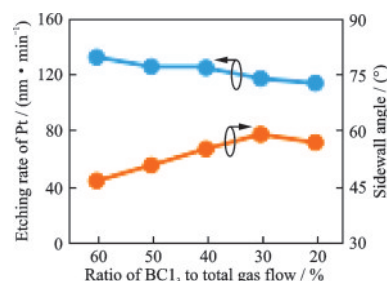


图 5 Pt 的刻蚀速率和侧壁角度随 BCl<sub>3</sub> 占总气体流量比例的变化曲线

Fig.5 Etching rate and sidewall angle as a function of flow ratio of BCl<sub>3</sub>

另一方面,随着 BCl<sub>3</sub> 比例降低,也就是 Ar 比例升高, Pt 的刻蚀侧壁角度会从 46.5° 提高到 59°,但是当 BCl<sub>3</sub> 占总气体流量的比例为 20% 时,侧壁角度又降到了 56.8°。这是因为 Ar 具有增强离子轰击的作用,当 Ar 比例提高时,离子功率能量随之增大,增强了刻蚀的非等向性,所以刻蚀侧壁的角度会随之增大,但是当 Ar 比例提高到一定程度之后,再继续增加 Ar 反而会造成离子的散射,从而减弱了刻蚀的非等向性。

## 2.4 工艺气压对刻蚀的影响

实验中保持 ICP 源功率、RF 偏压功率、气体流量比例和基板温度等参数不变,只改变工艺气压来研究其对刻蚀速率和刻蚀形貌的影响。分别设定工艺气压分别为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 Pa,实验结果

如图6所示。随着工艺气压的提高,Pt的刻蚀速率下降,由0.3 Pa时的127.6 nm/min下降到0.7 Pa时的117.4 nm/min。

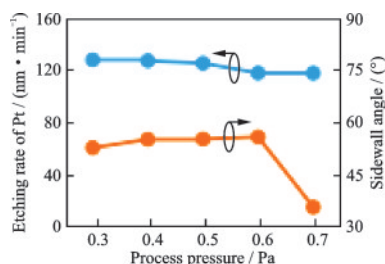


图6 Pt的刻蚀速率和侧壁角度随工艺气压的变化曲线

Fig.6 Etch rate and sidewall angle as a function of process pressure

ICP刻蚀是在物理性轰击与化学性腐蚀的共同作用下完成的。当气体流量一定时,随着工艺气压增大,腔体中等离子体密度也会增加,则有更多的离子参与到化学反应中;另一方面,随着工艺气压的提高,等离子体的平均自由程减小,参与轰击的离子在到达基板表面之前会被提前散射掉<sup>[16]</sup>。

本文中Pt的刻蚀速率随着工艺气压的提高而降低,说明物理性轰击起到了主要作用,因此随着工艺气压提高,粒子平均自由程减小,物理轰击能力降低,导致刻蚀速率下降。而刻蚀侧壁的角度随着工艺气压增大而提高,是因为等离子体的密度随工艺气压增加了,从而增加了参与离子轰击的离子数量。但是,当工艺气压提高到0.7 Pa时,如图7所示,刻蚀侧壁呈现出“碗”状。这是由于工艺气压增加到一定程度后,腔体中等离子体密度也会增加,有更多的离子参与到化学反应中,等向性的化学性刻蚀开始占据主导作用。

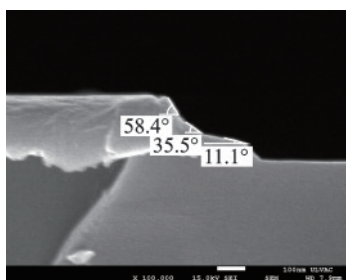


图7 工艺气压在0.7 Pa时Pt的刻蚀结果SEM图

Fig.7 SEM image of Pt film after etch with 0.7 Pa

## 2.5 基板温度对刻蚀的影响

实验中保持ICP源功率、RF偏压功率、气体流量比例和工艺气压等参数不变,只改变基板温度来

研究温度对刻蚀速率和刻蚀形貌的影响。分别设定基板温度为-20、-10、0、10、20和40℃,实验结果如图8所示。随着基板温度的升高,Pt的刻蚀速率从-20℃时的120.8 nm/min提高到20℃时的127.6 nm/min。温度升高能够加快化学反应的速度,所以刻蚀速率随着基板温度的升高而增大<sup>[17]</sup>。

另外,如图9所示,当基板温度低于0℃时,由于温度过低不能顺利进行化学反应并使反应副产物挥发,所以刻蚀的形貌很差。当基板温度大于0℃时,随着温度升高,刻蚀侧壁角度随之增大。但是,当温度达到40℃时,光刻胶发生了明显的变形,并且导致Pt的刻蚀侧壁角度显著降低。

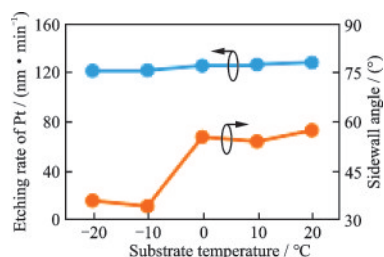


图8 Pt的刻蚀速率和侧壁角度随基板温度的变化曲线

Fig.8 Etch rate and sidewall angle as a function of substrate temperature

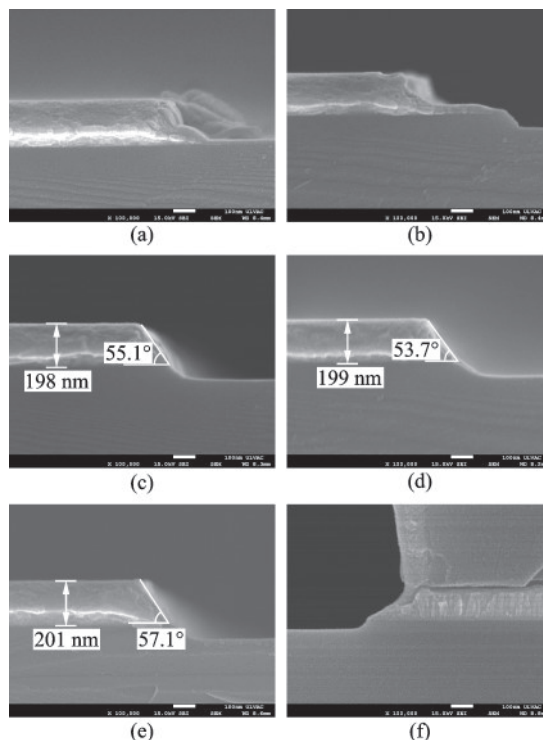


图9 不同基板温度下Pt的刻蚀结果SEM图: (a) -20℃; (b) -10℃; (c) 0℃; (d) 10℃; (e) 20℃; (f) 40℃

Fig.9 SEM images of Pt film after etching with various temperatures: (a) -20℃; (b) -10℃; (c) 0℃; (d) 10℃; (e) 20℃; (f) 40℃



## 2.6 优化条件后的结果

经过以上分析,采用优化后的刻蚀工艺条件: ICP 源功率 700 W、RF 偏压功率 450 W、气体流量  $\text{Ar}/\text{BCl}_3=35/15$  ml/min、工艺气压 0.6 Pa、基板温度  $20^\circ\text{C}$ ,得到的 Pt 刻蚀结果如图 10 所示。其中图 10(a)为部分刻蚀的结果,用于计算刻蚀速率,计算得到 Pt 的刻蚀速率为  $159.7$  nm/min;图 10(b)为过刻蚀的结果,观测到刻蚀侧壁角度为  $63^\circ$ 。把样品用硅油贴在  $152.4$  mm 载片的上、下、左、右、中 5 个点位,其中上、下、左、右 4 个点位距离晶圆边缘  $5$  mm,得到 5 个点位的刻蚀速率,如图 11 所示,经过计算得到片内刻蚀均匀性为  $\pm 1.75\%$ 。另外,如图 12 所示,刻蚀前后的关键尺寸损失量为  $0.97\%$ 。

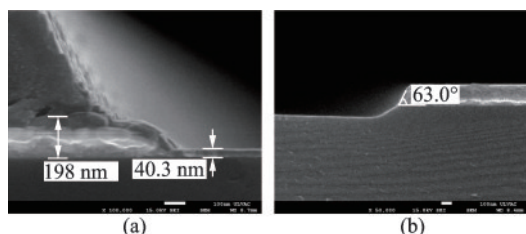


图 10 优化工艺条件后 Pt 的刻蚀结果 SEM 图: (a) 部分刻蚀; (b) 过刻蚀

Fig.10 SEM images of Pt film after optimization of process recipe: (a) Partial etching; (b) Over etching

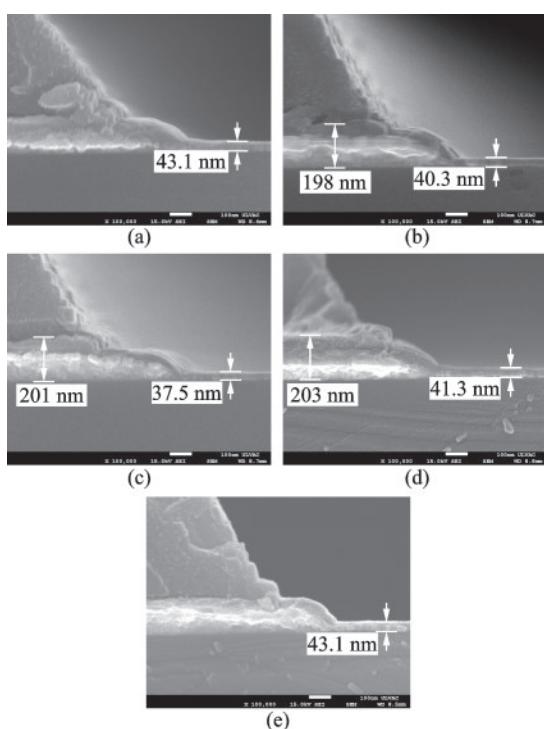


图 11  $152.4$  mm 片内 5 个点(去边  $5$  mm) Pt 的刻蚀结果 SEM 图: (a) 左; (b) 中; (c) 右; (d) 上; (e) 下

Fig.11 SEM images of Pt film at 5 points in  $152.4$  mm wafer (Except edge  $5$  mm): (a) Left; (b) Center; (c) Right; (d) Top; (e) Bottom

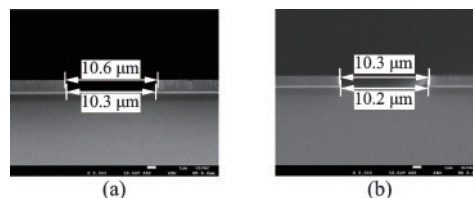


图 12 Pt 刻蚀前后的 SEM 图: (a) 刻蚀前; (b) 刻蚀后

Fig.12 SEM images of Pt film before and after etching:

(a) Before etching; (b) After etching

## 3 结 论

本文在不使用  $\text{Cl}_2$  的情况下,使用  $\text{Ar}/\text{BCl}_3$  混合气体对 Pt 进行刻蚀。分析了 ICP 源功率、RF 偏压功率、气体流量比例、工艺气压和基板温度等工艺参数对刻蚀功率和刻蚀形貌的影响。结果表明:提高 ICP 源功率、RF 偏压功率、 $\text{BCl}_3$  的比例以及基板温度都可以提高 Pt 的刻蚀速率;另外,在低于  $1$  Pa 的工艺气压环境下,降低气压可以提高 Pt 的刻蚀速率。在优化了工艺条件之后,得到了刻蚀速率为  $159.7$  nm/min、刻蚀侧壁角度为  $63^\circ$ 、片内刻蚀速率均匀性 ( $152.4$  mm、5 个点、边缘去边  $5$  mm) 为  $\pm 1.75\%$ ,关键尺寸损失量小于  $1\%$  的刻蚀结果。

## 参 考 文 献

- [1] Millet J M, Roth R S. Phase equilibria and crystal chemistry in the ternary system  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [J]. J Solid State Chem, 1987, 67(2): 259-270.
- [2] Kim H W, Ju B S, Nam B Y, et al. High temperature platinum etching using Ti mask layer [J]. Am Vac Soc, 1999, 17(4): 2151-2155.
- [3] Saito S, Juramasu K, Plasma J. Etching of  $\text{RuO}_2$  thin films [J]. J Appl Phys 1992, 31:135.
- [4] Kwon K H, Kim C I, Yun S J, et al. Etching properties of Pt thin films by inductively coupled plasma [J]. Am Vac Soc, 1998, 16(5): 2772-2776.
- [5] Roth R S, Ettlinger I D, Parker H S. Phase equilibria and crystal chemistry in the ternary system  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ : II. New barium polytitanates with  $<5$  mole%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [J]. J Solid State Chem, 1987, 68(2): 330-339.
- [6] 童盛,凌志远. 高频电介质新材料  $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$  陶瓷 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(7): 42-45.
- [7] Kim D W, Lee D G, Hong K S. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  with Zn-B-O glass system [J]. Mater Res Bull, 2001, 36(3-4): 585-595.
- [8] Kim B, Lee S Y, Lee B T. Etching profile of silicon carbide in a  $\text{NF}_3/\text{CH}_4$  inductively coupled plasma [J]. Microelectronic Engineering, 2004, 71(3): 329-334.

(下转第 274 页)