

赋能电子制造： 刻蚀工艺依赖于特种电子气体

自从二十世纪中期第一批商用晶体管 and 集成电路诞生以来，气体一直是电子行业发展的主要推动者。气体特有的性质使它们成为构建更复杂器件的理想材料：易于运输和储存，易于精准地分配，最重要的是，易于控制分子水平上所需的化学反应。

选择性气相刻蚀能够去除特定形状中单一材料的一部分，这是赋能电子制造的工艺之一。在本文中，我们将介绍如何使用简单的气体分子将材

料通过化学方式切割成纳米级尺寸的精确形状。

基线工艺：反应性离子刻蚀

电子制造业同时使用湿式和干式刻蚀，但是对于不同的工艺而言，很像使用粗齿锯和细齿锯来制造不同尺寸和不同质量的切割物。在湿式刻蚀中，使用酸或碱的水溶液来快速除去大量材料或完全去除特定材料。干式刻蚀使用通常含有卤素原子的等离子体活化的刻蚀气体，选择性地去除一

部分材料，其精度和准确度比湿式刻蚀所能达到的要高。本文中要介绍的是干式刻蚀工艺，通常称为反应离子刻蚀或 RIE。

电子器件由许多独立的电路元件组成，如晶体管和电容器。这些元件中的每一个都是通过材料沉积、图形化和刻蚀的一系列离散步骤以三维形式由不同材料构建而成的。这些步骤大部分都是在超洁净的高真空腔体内进行的，以消除对大气环境的污染并改善反应效能。

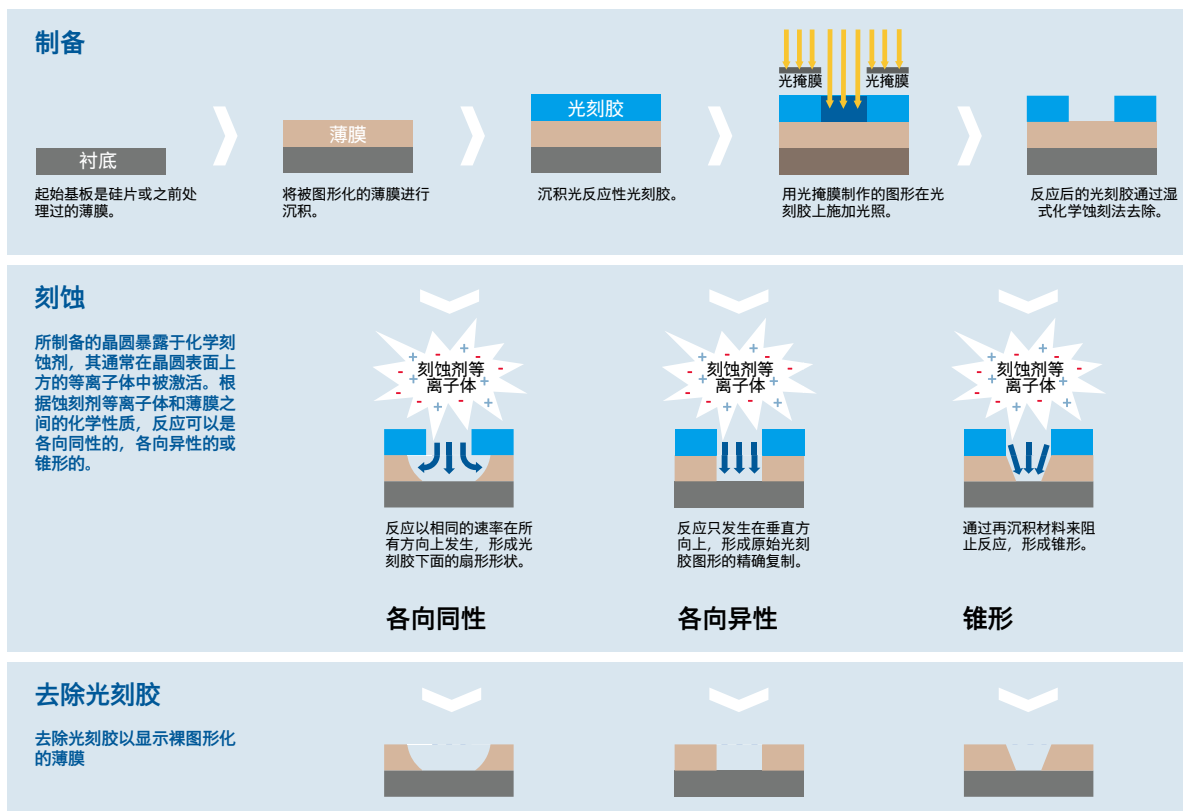


图1

作者：Paul Stockman博士，林德电子及特种气体市场开发负责人

- **制备**：通常的制造顺序从裸露的基板开始，如半导体用硅片、显示器用玻璃板和LED照明用蓝宝石晶片。首先，将薄膜这种第一所需材料进行沉积。然后，使用光刻法，在牺牲光敏材料（通常称为光刻胶）的薄膜上制作图形。
- **刻蚀**：由于气体的密度比液体的要低，因此干式刻蚀速率比湿式刻蚀要慢得多。通过激活等离子体放电中的刻蚀气体来提高干式刻蚀速率，其中由中性起始气体产生正离子和负离子。等离子体在电场中，反应性离子被导向准备好的衬底。刻蚀气体选择性地与薄膜发生反应，并且通过真空泵将同样是气体的反应产物从反应腔中排出。
- **去除光刻胶**：通过在高温下氧化，然后进行湿式刻蚀来去除光刻胶。

刻蚀剖面

根据等离子刻蚀气体和薄膜之间的化学性质，会产生不同的物理形状。

- **各向同性**：当反应在所有方向上均匀发生时，将刻蚀光刻胶，形成扇形。
- **各向异性**：当反应仅在垂直于衬底的方向上发生时，图形被完全复制。这通常是优选的形状，并且卤化碳刻蚀剂经常被用于刻蚀，因为一定量的刻蚀反应产物将沉积在刻蚀切割的垂直侧上以防止横向刻蚀。
- **锥形**：反应会受到太多侧壁沉积的阻碍，形成锥形。

虽然通常各向异性形状是期望的结果，但有时更复杂的各向同性或锥形形状有助于成品电路元件工作。

薄膜材料	刻蚀气体
硅	CF ₄ /C ₂ F ₆ /SF ₆ /HBr/Cl ₂
二氧化硅/氮化硅	SF ₄ /CF ₄ /CHF ₃ /NF ₃ /CH ₂
钛	Cl ₂ /CF ₄
铝	Cl ₂ /BCl ₃ /HBr
光刻胶	HCl/Cl ₂

图2

标准

电子制造业使用数百种不同类型的薄膜材料。选择最佳的刻蚀气体必须平衡几个不同的标准。以下是一些最重要的标准。

- **刻蚀速率**：时间就是金钱，特别是在电子制造业，一台制造设备可能就要花费数百万美元。在所

有其他标准相同的前提下，最快的刻蚀速率将提高设备的利用率。

- **形状**：如上所述，刻蚀过的某种特征的形状对于器件功能很重要。
- **选择性**：同图形化的光刻胶、底层衬底或之前已经图形化的薄膜与刻蚀气体的反应相比，刻蚀气体必须更快地与薄膜发生反应，从而使整个刻蚀过程更加有效。
- **均匀性**：由于这些器件在非常小的尺寸上进行制造，它们形状的任何变化都会影响其性能。

为了优化以上这些标准，通常将刻蚀剂和其他气体（如氧气、氩气和氢气）的混合物以不同比例混合在制造设备中，以创建工艺或配方，这是某些制造商专有的。在图2中，我们展示了用于普通薄膜的半导体和显示

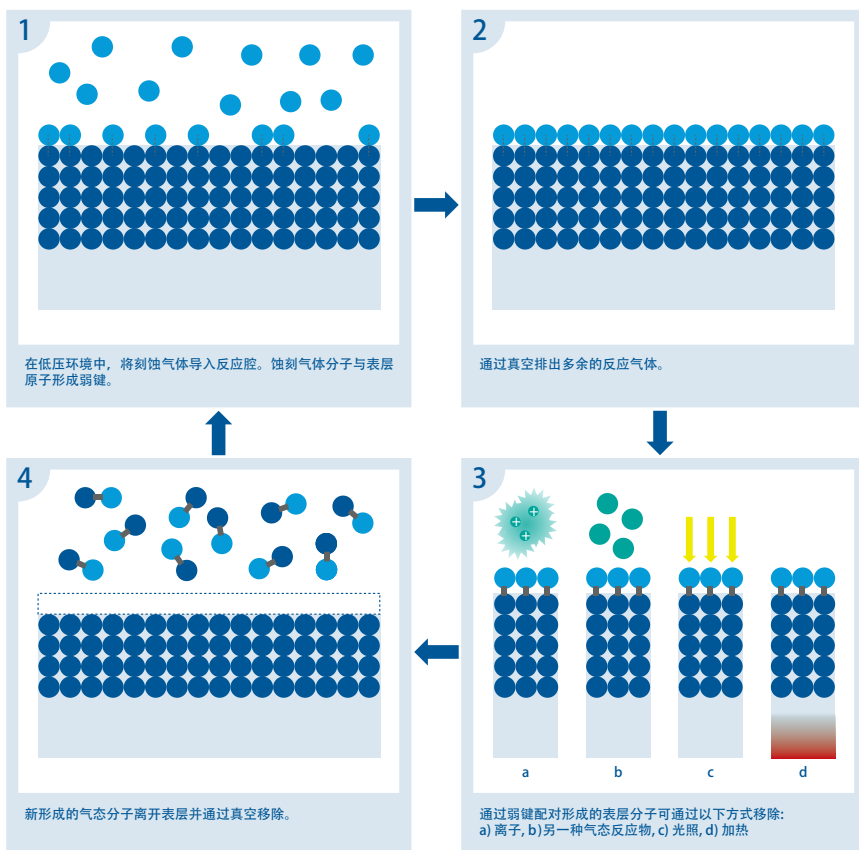


图3



钢瓶



吨级或Y型 储气罐



ISO拖车

图4

制造中的一些刻蚀剂化学物质。

原子层精度：原子层蚀刻

10多年来，原子层沉积（ALD）已被用于半导体的批量制造，使芯片制造商能够精确沉积复杂材料的单原子层。如今，互补刻蚀工艺正在进入商业化。

原子层刻蚀（ALE）通过两个反应过程来实现（图3）。首先，在非常低的压力下将反应物刻蚀剂作为气体导入工艺腔。范德瓦尔斯（弱键）力将单层刻蚀分子结合到晶圆表面，并通过真空泵除去其余的刻蚀气体。然后，在第二个反应中，刻蚀剂表面分子对被激活。激活可以采取各种形式：反应离子轰击，第二种气相化学反应物，热或光。活化的对形成一个新的分子，然后这种气体分子离开表面。净反应是除去一个单层的表面薄膜。

因为只有一个分子层与表面有物理接触，所以反应是自限性的。重复该顺序以去除附加层的表面薄膜，可产生各向同性或各向异性刻蚀，这取决于化学和活化方法的性质。虽然能够提供更好的控制，但相比大批量气相刻蚀，ALE本质上是一个非常缓慢的工艺，因此只用于复杂的形状和单纳米尺寸的工艺。

如今，ALE在先进逻辑的关键金

属化层领域实现了商用。在不久的将来，预计它还可用于平滑EUV图形化特征的线边缘粗糙度，并且还可用于出现在低于5纳米节点的技术路线图中的纳米线或全栅（GAA）晶体管。

市场

几乎所有的刻蚀气体都是按工业规模生产，用于非电子应用。碳氟化合物（ C_xF_y ）通常用作制冷剂。氯（ Cl_2 ）、溴化氢（HBr）和三氯化硼（ BCl_3 ）都作为化学中间体而被大量使用。而六氟化硫（ SF_6 ）被用作高压开关的电绝缘体。只有三氟化氮（ NF_3 ）几乎专门用于电子制造。这些都是在中国制造的工业用气体，且电子级材料的开发能力正在不断提高。

气体纯度是区分电子制造与工业应用中使用的材料质量的关键。通过蒸馏和吸收来精制这些气体，纯度增加至99.99%纯度甚至更高。纯化和分析至关重要，因为这些气体中的任何杂质都会直接与半导体用硅片或显示器用玻璃进行接触。这些原材料可能来自全球各地，材料供应商有责任确保其纯化和分析之品质一致性。

根据使用要求，刻蚀气体可以通过各种储气罐提供，从容纳仅数百克气体的小型钢瓶到可在单个储气罐中提供10吨气体的ISO储气罐。

目前，全球电子刻蚀气体市场规模为40亿元人民币。市场增长受到两方面因素的推动：一是智能手机和电视机等设备的销量，这增加了工艺衬底的面积；二是器件的复杂性，这增加了许多刻蚀的步骤程序。

当今领先的逻辑芯片需要运用超过150种不同的刻蚀工艺。最近，存储芯片已经改变，以增加可存储信息的密度。现在，3D NAND设计在单个晶圆上有许多垂直堆栈的存储电路，而关键的刻蚀工艺需要一次制作数百层薄膜的高剖面孔洞和沟槽。刻蚀过程需要几个小时，并消耗相对大量的刻蚀气体。

总结

制造复杂的纳米级器件需要精确的工艺。通过选择合适的刻蚀气体或刻蚀气体混合物，并优化其他参数，电子制造商可以继续缩小芯片尺寸并增加器件的复杂性。

林德为电子行业的所有应用领域提供一整套刻蚀气体产品。林德将多家原材料供应商与自己的投资和专有技术结合起来，进行净化和包装的品质提升，并通过来源多样性和技术投资确保为其电子客户提供最强大的关键材料供应链。◆