

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | |
|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁵ : H01L 21/306, 21/308 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14187 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE93/01129 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. November 1993 (27.11.93) | (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Prioritätsdaten: P 42 41 045.2 5. December 1992 (05.12.92) DE | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE). | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LAERMER, Franz [DE/DE]; Witikoweg 9, D-70437 Stuttgart (DE). SCHILP, Andrea [DE/DE]; Seelenbachweg 15, D-73525 Schäbisch Gmünd (DE). | | |
| (54) Title: METHOD FOR ANISOTROPICALLY ETCHING SILICON | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ANISOTROPEN ÄTZEN VON SILICIUM | | |
| (57) Abstract The invention concerns a method for the anisotropic etching of features defined by an etching mask, preferably recesses with precisely defined sides in silicon, produced using a plasma etching technique. The invention calls for the etched features to have an extremely high degree of anisotropy while ensuring high mask selectivity. This is achieved by carrying out the anisotropic etching procedure in separate polymerization and etching steps which alternate with each other. | | |
| (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von mit einer Ätzmaske definierten Strukturen, vorzugsweise lateral exakt definierten Ausnehmungen in Silicium mittels eines Plasmas. Es ist vorgesehen, bei einer hohen Maskenselektivität gleichzeitig eine sehr hohe Anisotropie der geätzten Strukturen zu erreichen. Dazu ist vorgesehen, daß der anisotrope Ätzvorgang in separaten, jeweils alternierend aufeinanderfolgenden Polymerisations- und Ätzschritten getrennt durchgeführt wird. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

- 1 -

Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Es ist bekannt, in Siliciumsubstrate, die vorzugsweise in der Halbleitertechnik angewendet werden, definierte Strukturen, beispielsweise Gräben, Kämme, Zungen, Biegebalken oder ähnliches mit geringer bis mittlerer Selektivität anisotrop einzuätzen.

Die einzelnen einzuätzenden Strukturen werden üblicherweise durch auf das Siliciumsubstrat aufgebrachte Ätzmasken über sogenannte Maskierschichten, beispielsweise einer Photolackschicht, definiert.

Bei der anisotropen Ätztechnik ist es notwendig, zu einer lateral exakt definierten Ausnehmung im Silicium zu kommen. Diese in die Tiefe gehenden Ausnehmungen müssen möglichst genau senkrechte Seitenabschlüsse besitzen. Dabei dürfen die Ränder

der Maskierschichten, die diejenigen Siliciumsubstratbereiche abdecken, die nicht geätzt werden sollen, nicht unterätzt werden, um die laterale Genauigkeit der Strukturübertragung von der Maske ins Silicium so hoch wie möglich zu halten. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Ätzung also nur auf dem Strukturgrund, nicht aber an den bereits erzeugten Seitenwänden der Strukturen fortschreiten zu lassen.

Hierzu ist bereits vorgeschlagen worden, das Ätzen von Profilen in Siliciumsubstraten mit einem Plasmaätzverfahren durchzuführen. Dazu werden in einem Reaktor mit Hilfe einer elektrischen Entladung in einem Reaktivgasgemisch chemisch reaktive Spezies und elektrisch geladene Teilchen (Ionen) erzeugt. Die so generierten, positiv geladenen Kationen werden durch eine elektrische Vorspannung, die am Siliciumsubstrat anliegt, zum Substrat hin beschleunigt und fallen annähernd senkrecht auf die Substratoberfläche und fördern auf dem Ätzgrund die chemische Umsetzung der reaktiven Plasmaspezies mit dem Silicium.

Durch den nahezu senkrechten Einfall der Kationen soll die Ätzung an den Seitenwänden der Strukturen entsprechend langsam - bzw. im Optimalfall überhaupt nicht - voranschreiten.

Es ist bekannt, für diese Plasmaätzverfahren ungefährliche und prozeßstabile Reaktivgase auf Fluorchemiebasis einzusetzen. Dabei ist jedoch sehr nachteilig, daß diese auf Fluorchemiebasis wirkenden Reaktivgase zwar eine sehr hohe Ätzrate

und eine hohe Selektivität ermöglichen, aber ein ausgeprägtes isotropes Ätzverhalten zeigen.

Die im Plasma generierten Fluorradikale weisen dabei gegenüber dem Silicium eine so hohe spontane Reaktionsrate auf, daß auch die Strukturkanten (Seitenflächen) schnell angeätzt werden und es somit zu der unerwünschten Unterätzung der Maskenkanten kommt.

Weiterhin ist bereits vorgeschlagen worden, die Seitenwände während der Ätzung mit gleichzeitig im Plasma befindlichen Polymerbildnern zu bedecken und durch diesen Polymerfilm zu schützen. Da sich dieser Polymerfilm auch auf dem Ätzgrund bilden würde, soll ein beständiger Ioneneinfall diesen von Polymer freihalten und die Ätzung dort ermöglichen. Hierbei ist jedoch nachteilig, daß die dem Plasma zugesetzten Polymerbildner, die sich zum Teil aus dem Fluorträger selbst durch Abspaltung von Fluorradikalen bilden oder die aus bewußt zugesetzten ungesättigten Verbindungen entstehen oder aus erodiertem organischen Maskenmaterial (z.B. Photolack) stammen, gegenüber den Fluorradikalen als Rekombinationspartner auftreten. Durch diese, ein chemisches Gleichgewicht anstrebende Rückreaktion wird ein erheblicher Teil des für die Ätzung benötigten Fluors neutralisiert, während gleichzeitig auch ein entsprechender Anteil der für die Seitenwandpassivierung benötigten Polymerbildner verlorenght. Hierdurch wird insgesamt die mit diesem Verfahren erzielbare Ätzrate merklich gesenkt.

Diese Abhängigkeit der ätzenden Fluorradikale zu den ungesättigten Polymerbildnern im Plasma läßt die Ätzzraten und die Ätzprofile von der freien zu ätzenden Siliciumsubstratfläche abhängig werden. Weiterhin ist noch nachteilig, daß die im Plasma anwesenden, die Polymerbildner ergebenden, ungesättigten Spezies bevorzugt bestimmte Maskenmaterialien ätzen und so die Selektivität, also das Verhältnis von Siliciumätzrate zur Maskenätzrate, verschlechtern. Darüber hinaus erfolgt ein ungleichmäßiger Seitenwandschutz, so werden die Seitenwände unmittelbar am Maskenrand bevorzugt mit Polymer beschichtet und somit die Seitenwand in diesem Bereich besser geschützt als in fortschreitender Ätztiefe der Strukturen.

Damit nimmt in größeren Tiefen die Polymerbedeckung der Seitenwände rasch ab und es erfolgt dort eine Unterätzung mit der Folge, daß flaschenartige Ätzprofile entstehen.

Anstelle des Einsatzes von Reaktivgasen auf Fluorbasis ist bereits vorgeschlagen worden, Reaktivgase auf Basis weniger reaktionsfreudiger Halogene, insbesondere Chlor und Brom, bzw. Reaktivgase, die im Plasma Chlor bzw. Brom freisetzen, einzusetzen.

Diese Reaktivgase bieten zwar den Vorteil, da deren im Plasma gebildete Radikale eine wesentlich geringere spontane Umsetzung mit Silicium zeigen und erst mit gleichzeitiger Ionenunterstützung zu einer Ätzung führen, daß sie, da die Ionen nahezu senkrecht auf das Siliciumsubstrat auftreffen, im wesentlichen nur auf dem Strukturgrund und nicht an

den Seitenwänden der Struktur ätzen. Es besteht jedoch der Nachteil, daß diese Reaktivgase außerordentlich empfindlich gegenüber Feuchtigkeit reagieren.

Damit sind nicht nur aufwendige Einschleusvorrichtungen für die Siliciumsubstrate in dem Reaktor notwendig, sondern auch die Leckrate der gesamten Ätzanlage muß extrem niedrig gehalten werden. Schon das geringste Auftreten von Reaktorfeuchtigkeit führt zu einer Mikrorauigkeit auf dem Siliciumätzgrund infolge lokaler Siliciumoxydation und damit zum völligen Erliegen der Ätzung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art zu schaffen, mit dem auf Fluorchemiebasis eine hohe anisotropische Ätzung von Siliciumsubstrat bei gleichzeitig hoher Selektivität erreicht werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Infolge der Durchführung der anisotropen Ätzung in separaten, jeweils alternierend aufeinanderfolgenden Ätz- und Polymerisationsschritten werden vorteilhafterweise die gleichzeitige Anwesenheit von Ätzspezies und Polymerbildnern im Plasma vollkommen vermieden. So können mit sehr hohen Ätzraten tiefe Strukturen mit senkrechten Kanten in Siliciumsubstraten realisiert werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen aufgeführten Merkmalen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren muß beim Ätzschritt keinerlei Rücksicht auf ein bestimmtes Verhältnis von gesättigten zu ungesättigten Spezies, also von Fluorradikalen zu Polymerbildnern, genommen werden, so daß der eigentliche Ätzschritt an sich hinsichtlich Ätzrate und Selektivität optimiert werden kann, ohne daß die Anisotropie des Gesamtprozesses darunter leidet.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung werden die Siliciumsubstrate während der Ätzschritte und wahlweise auch während der Polymerisationsschritte mit Ionenenergie bombardiert. Durch diese gleichzeitige Bombardierung mit Ionenenergie wird vorteilhaft erreicht, daß auf dem Ätzgrund sich kein Polymer bilden kann, so daß während des Ätzschrittes eine höhere Ätzrate erreicht werden kann, da eine vorhergehende notwendige Zersetzung der Polymerschicht auf dem Ätzgrund nicht mehr notwendig ist.

Es hat sich gezeigt, daß ein sehr gutes anisotropes Ergebnis mit außerordentlich niedriger Ionenenergie erreicht werden kann. Infolge der nur geringen benötigten Ionenenergie ist eine ausgezeichnete Maskenselektivität erreichbar.

Da die durch das erfindungsgemäße Verfahren möglichen hohen Ätzraten zu einer stark exothermen chemischen Umsetzung von Fluorradikalen mit Silicium führen, kann es zu einer beträchtlichen Erwärmung des Siliciumsubstrats kommen.

Vorteilhafterweise wird das Siliciumsubstrat während des Ätzvorgangs, vorzugsweise durch einen Heliumgasstrom, gekühlt. Durch die gleichzeitige Kühlung des Siliciumsubstrats während des Ätzvorgangs können die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich eine sehr hohe Ätzrate bei gleichzeitig hoher Selektivität, voll ausgenutzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Zeichnung, die schematisch den Aufbau einer für das Verfahren einsetzbaren Ätzvorrichtung zeigt, näher erläutert.

Die Figur zeigt eine Ätzkammer 10, in der eine Substratelektrode 12 angeordnet ist, die mit einer Hochfrequenzspeisung 14 verbunden ist.

In die Ätzkammer 10 ragt weiterhin ein Surfatron 16 hinein. Im Wirkungsbereich des Surfatrons 16 ist auf der Substratelektrode 12 ein Siliciumsubstrat 18 angeordnet. Das Surfatron 16 ist mit einem Resonator 20 zur Mikrowellenplasmaanregung gekoppelt. Die Anlage weist weiterhin einen Hohlleiter 22 zum Heranführen eines Reaktivgases auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum anisotropen Ätzen von Siliciumsubstrat läuft nunmehr auf folgende Weise ab.

Der Übersichtlichkeit halber wird bei der nun folgenden Verfahrensbeschreibung auf einzelne Bezugnahmen zu der Ätzkammer 10, in der die Verfahrensschritte ablaufen, verzichtet.

Die Ätzkammer 10 ist auch nur beispielhaft ausgewählt worden, und die Erfindung bezieht sich im einzelnen nicht auf den konkreten Aufbau der Ätzkammer 10. Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich auch mit einer analogen, die einzelnen Verfahrensschritte vollziehenden Vorrichtung durchgeführt werden.

Ein entsprechend vorbereitetes Siliciumsubstrat, das heißt ein mit einer Ätzmaske, beispielsweise aus Photolack, beschichtetes Siliciumsubstrat, wobei die Ätzmaske die Bereiche des Siliciumsubstrats freiläßt, die anisotrop eingätzt werden sollen, wird einem ersten Ätzschritt ausgesetzt.

Dazu wird ein Gemisch von beispielsweise Schwefelhexafluorid SF_6 und Argon Ar eingesetzt, das einen Gasfluß zwischen 0 und 100 sccm und einen Prozeßdruck zwischen 10 und 100 μ bar aufweist. Die Plasmaerzeugung erfolgt hierbei vorzugsweise mit einer Mikrowelleneinstrahlung bei Leistungen zwischen 300 und 1200 W (2,45 GHz).

Gleichzeitig wird an die Substratelektrode eine Substratvorspannung zur Ionenbeschleunigung angelegt. Die Substratvorspannung liegt vorzugsweise zwischen 5 und 30 V und kann mit einer Hochfrequenzeinspeisung (13,56 MHz) bei Leistungen zwischen 2 und 10 W erreicht werden.

Während des Ätzschrittes werden in dem Reaktor - hier Surfatron - mit Hilfe einer elektrischen Entladung in dem Gemisch aus Schwefelhexafluorid und Argon chemisch reaktive Spezies und elektrisch geladene Teilchen (Ionen) erzeugt.

Die so generierten, positiv geladenen Kationen werden durch die an der Substratelektrode angelegte elektrische Vorspannung zum Siliciumsubstrat hin beschleunigt und fallen annähernd senkrecht auf die durch die Ätzmaske freigelassene Substratoberfläche ein und fördern die chemische Umsetzung der reaktiven Plasmaspezies mit dem Silicium.

Der Ätzschritt kann z.B. so lange durchgeführt werden, bis eine Äzttiefe von ca. 2 - 3 μm Tiefe erreicht ist.

Im Anschluß wird ein erster Polymerisationsschritt mit einem Gemisch aus beispielsweise Trifluormethan CHF_3 und Argon Ar durchgeführt. Das Gemisch besitzt dabei einen Gasfluß von vorzugsweise 0 bis 100 sccm und einen Prozeßdruck zwischen 10 und 100 μbar . Über den Resonator wird bei einer Leistung zwischen vorzugsweise 300 und 1200 W eine Mikrowellen-einstrahlung und damit ein Plasma erzeugt.

Während des Polymerisationsschrittes werden die im vorhergehenden Ätzschritt freigelegten Flächen, also der Ätzgrund und die Seitenflächen, sehr gleichmäßig mit einem Polymer bedeckt. Diese Polymerschicht auf den Ätzkanten bzw. Ätzflächen bildet einen sehr wirkungsvollen vorläufigen Ätzstopp.

Das jeweils im Polymerisationsschritt auf die Ätzkante aufgebrachte Polymer wird während des nunmehr darauffolgenden zweiten Ätzschrittes teilweise wieder abgetragen. Die beim Weiterätzen freigelegte Kante erfährt bereits während des Ätzschrittes durch vom darüberliegenden Kantenbereich

teilweise abgetragenen Polymer lokal einen wirksamen Schutz vor einem weiteren Ätzangriff.

Die bekannte Tendenz freigesetzter Monomere, sich bereits unmittelbar benachbart wieder niederzuschlagen, hat beim erfindungsgemäßen Verfahren die positive Konsequenz, einen zusätzlichen lokalen Kantenschutz beim Weiterätzen zu bewirken. Hieraus ergibt sich, daß die Anisotropie der einzelnen Ätzschritte, die ja getrennt von den Polymerisationsschritten im Plasma erfolgen, durch diesen Effekt signifikant erhöht wird.

Die auf dem Ätzgrund während des Polymerisationsschrittes aufgebrauchte Polymerschicht wird während des darauffolgenden Ätzschrittes rasch durchbrochen, da das Polymer mit der Ionenunterstützung sehr schnell abgetragen wird und die chemische Umsetzung der reaktiven Plasmaspezies mit dem Silicium am Ätzgrund voranschreiten kann.

Die Seitenwände der einzuätzenden Strukturen bleiben während des Ätzschrittes durch das während des Polymerisationsschrittes aufgebrauchte Polymer geschützt.

Die Ätzschritte und die Polymerisationsschritte werden so oft alternierend wiederholt, bis die vorherbestimmte Äztiefe der Strukturen im Siliciumsubstrat erreicht ist. Die Dauer der einzelnen Ätzschritte liegen bei dem mikrowellenunterstützten Verfahren, das eine Ätzrate zwischen 2 und 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ ermöglicht, so, daß pro Ätzschritt z.B. 2 bis 3 μm Tiefe weitergeätzt wird.

Der nachfolgende Polymerisationsschritt wird etwa solange gewählt, daß während der Polymerisationszeit eine ca. 50 nm starke teflonartige Polymer-schicht an den Seitenwänden bzw. auf dem Ätzgrund abgeschieden ist. Dafür wird z.B. eine Zeit von einer Minute benötigt.

In vorteilhafter Ausgestaltung des Polymerisations-schrittes wird gleichzeitig mit der Polymer-aufbringung eine Ioneneinwirkung auf das Silicium-substrat durchgeführt. Dazu wird die Substrat-elektrode mit einer Hochfrequenzleistung von beispielweise 3 bis 5 W, die eine Substrat-vorspannung von ca. 5 V ergibt, beaufschlagt. Da ohne die Ioneneinwirkung die während des Polymeri-sationsschrittes abgeschiedenen Polymerschichten während der Ätzschritte nur sehr langsam geätzt - nur wenige Nanometer pro Minute - werden, bietet die gleichzeitige Ioneneinwirkung während des Ätzschrittes den Vorteil, daß die Polymer-Ätzrate drastisch auf über 100 nm/min gesteigert werden kann. Dies wird selbst dann erreicht, wenn das Siliciumsubstrat auch nur mit einer geringen Ionenenergie, z.B. 5 eV, bombardiert wird.

Wird das Siliciumsubstrat bereits während der Polymerisationsschritte mit geringer Ionenenergie bombardiert, kann auf dem Ätzgrund überhaupt kein Polymer gebildet werden. Die polymerisationsfähigen Monomere reichern sich daher bevorzugt an den Seitenwände an und entfalten dort einen besonders wirksamen Schutz vor dem darauffolgenden Ätz-schritt, wogegen der Ätzgrund frei bleibt von jeg-licher Bedeckung.

Beim darauffolgenden Ätzschritt kann also am Ätzgrund ohne Verzug, das heißt ohne vorheriges Abtragen eines Polymerfilms, weitergeätzt werden.

Mit beiden Alternativen, also Ioneneinwirkung nur während der Ätzphase bzw. Ioneneinwirkung während der Ätzphase und der Polymerisationsphase, können Strukturen mit sehr hoher Anisotropie, das heißt mit praktisch genau senkrechten Kantenprofilen, erreicht werden.

Es ist ein besonderer Vorzug, daß ein anisotropes Ergebnis mit außerordentlich niedrigen Ionenenergien erreicht werden kann. Soll während des Polymerisationsschrittes auf dem Ätzgrund kein Polymer deponiert werden, genügen bereits Ionenenergien von nur ca. 5 eV. Bei den Ätzschritten empfiehlt sich ein Ionenbombardement bei Energien zwischen 5 und 30 eV, um den Strukturgrund völlig freizuhalten von Depositionen aus dem Plasma, so daß sich erst keine Ätzgrundrauigkeit einstellen kann.

Werden nur während der Ätzschritte Ionen zum Siliciumsubstrat beschleunigt, so genügen diese auch, um das Ätzgrundpolymer, das sich während der Polymerisationsschritte absetzt, innerhalb von einigen Sekunden zu durchbrechen. Bei dieser Betriebsart wird der Microloading-Effekt in der Ätzrate noch weiter reduziert.

Die Siliciumätzung an sich erfordert dank der hohen spontanen Umsetzungsrate von Fluorradikalen mit Silicium keinerlei Ionenunterstützung.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ergibt sich daraus, daß infolge der nur geringen benötigten Ionenenergien eine ausgezeichnete Maskenselektivität erreicht wird. Ionenenergien in der angegebenen Größenordnung genügen nicht, um die Ätzung der Maskenmaterialien, z.B. Photolack und Siliciumoxid SiO_2 zu induzieren, da die Aktivierungsenergie für das Aufbrechen chemischer Bindungen im hochgradig vernetzten Maskenpolymer erheblich höher liegt. Ohne ein vorheriges Aufbrechen dieser Bindungen ist es den Ätzspezies jedoch nicht möglich, mit dem Maskenmaterial zu flüchtigen Verbindungen zu reagieren, die anschließend desorbiert werden können.

Da mit dem beschriebenen Verfahren hohe Ätzraten erreicht werden können, kommt es durch die stark exotherme chemische Umsetzung von Fluorradikalen mit Silicium zu einer Erwärmung des Siliciumsubstrats. Bei entsprechend hohen Temperaturen verlieren die während des Polymerisationsschrittes deponierten Polymere bzw. auch die Maskenmaterialien, z.B. Photolack, ihre Beständigkeit gegenüber den Ätzspezies. Daher ist es notwendig, für eine hinreichende Kühlung der Siliciumsubstrate zu sorgen. Dies wird mit an sich bekannten Verfahren, z.B. die Kühlung der Siliciumsubstratrückseite durch einen Heliumgasstrom oder das Aufkleben der Siliciumsubstrate auf gekühlte Siliciumelektroden, erreicht.

Anstelle der beschriebenen Gemische von Schwefelhexafluorid und Argon für die Ätzschritte bzw. von

Trifluormethan und Argon für die Polymerisations-
schritte können genauso gut für die Ätzschritte
andere gebräuchliche, Fluor liefernde Ätzgase,
beispielsweise Stickstofftrifluorid NF_3 , Tetrafluor-
methan CF_4 oder ähnliches und für die Poly-
merisationsschritte Gemische auf Basis von per-
fluorierten Aromaten mit geeigneten Randgruppen,
beispielsweise perfluorierte styrolartige Monomere
oder etherartige Fluorverbindungen eingesetzt wer-
den.

Bei allen eingesetzten Medien kommt es lediglich
darauf an, hohe Dichten von reaktiven Spezies und
Ionen bei gleichzeitig geringer, aber exakt
kontrollierbarer Energie zu erreichen, mit der die
generierten Ionen die Substrate erreichen.

Die Ionenenergie muß mit Rücksicht auf eine hohe
Maskenselektivität so klein wie möglich gehalten
werden. Hohe Ionenenergien würden zudem zu stören-
den Rückwirkungen von zerstäubten oder abgetragenen
und unkontrolliert redeponiertem Material führen.
Die Energie der auf das Siliciumsubstrat ein-
wirkenden Ionen muß jedoch ausreichen, um den
Strukturgrund von Depositionen freizuhalten, damit
ein glatter Ätzgrund erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum anisotropen Ätzen von, vorzugsweise mit einer Ätzmaske definierten Strukturen, insbesondere lateral exakt definierten Ausnehmungen in Silicium mittels eines Plasmas , **dadurch gekennzeichnet**, daß der anisotrope Ätzvorgang in separaten, jeweils alternierend aufeinanderfolgenden Ätz- und Polymerisations-schritten getrennt durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 , **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisationsschritte und die Ätzschritte unabhängig voneinander gesteuert werden.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ätzschritte ohne Polymerbildner im Plasma durchgeführt werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß während des Polymerisationsschrittes auf die durch die Ätzmaske definierte laterale Begrenzung der Strukturen ein Polymer aufgebracht wird, das während des nachfolgenden Ätzschrittes teilweise wieder abgetragen wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ätzschritte über eine Zeitspanne, die die Äztiefe bestimmt, durchgeführt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisationsschritte über eine, die Dicke der Polymerabscheidungen bestimmende Zeitspanne durchgeführt werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siliciumsubstrate während der Ätzschritte mit einer Ionenenergie bombardiert werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siliciumsubstrate wahlweise während der Polymerisationsschritte mit einer Ionenenergie bombardiert werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ionenenergie während der Ätzschritte zwischen 1 und 50, vorzugsweise zwischen 5 und 30 eV, beträgt.

- 17 -

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ionenenergie während der Polymerisationsschritte zwischen 1 und 10, vorzugsweise 4 bis 6, insbesondere 5 eV beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Ätzschritte Fluor liefernde Ätzgase eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Ätzschritte ein Gemisch von Schwefelhexafluorid SF_6 und Argon Ar eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Polymerisationsschritte Fluorkohlenwasserstoffe mit vorzugsweise niedrigem Fluor-zu-Kohlenstoff-Verhältnis eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Polymerisationsschritte ein Gemisch von Trifluormethan CHF_3 und Argon Ar eingesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die für die Ätzschritte und Polymerisationsschritte eingesetzten Medien vorzugsweise Gasflüsse von 0 bis 100 sccm und vorzugsweise Prozeßdrücke von 10 bis 100 μbar aufweisen.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Plasmaerzeugung vorzugsweise mit Mikrowelleneinstrahlung bei Leistungen zwischen 100 und 1500, vorzugsweise 300 bis 1200 W erfolgt.

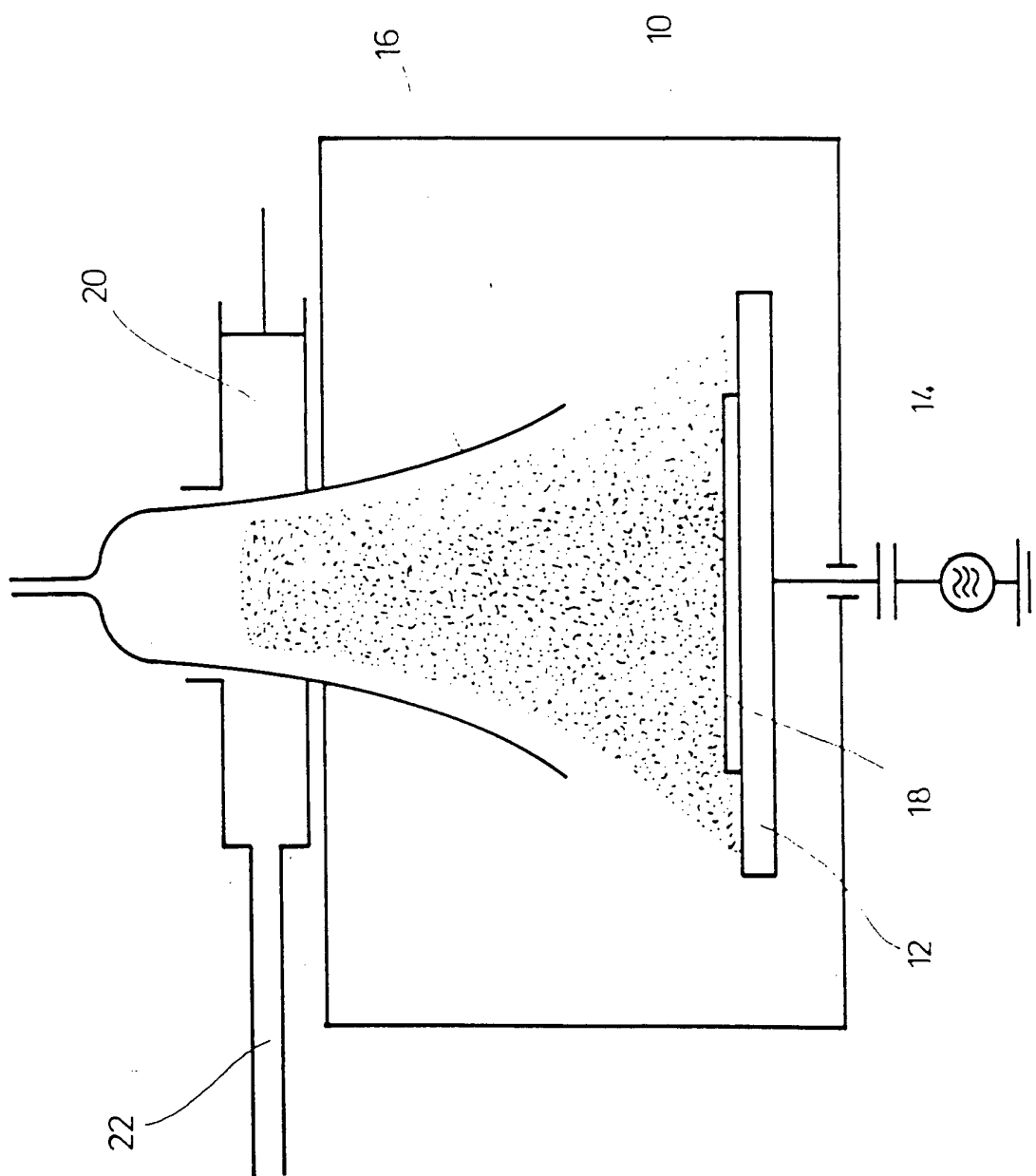
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siliciumsubstrate während der Ätzschritte und/oder Polymerisationsschritte gekühlt werden.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siliciumsubstrate rückseitig mit einem Heliumgasstrom beaufschlagt werden.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siliciumsubstrate über ein Wärmekontaktmaterial auf eine gekühlte Substratelektrode aufgebracht werden.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ätzschritte und Polymerisationsschritte mit einer hohen Plasmadichte an reaktiven Spezies und Ionen durchgeführt werden.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Plasmadichte und die Ionenenergie unabhängig voneinander geregelt werden.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DE 93/01129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 H01L21/306 H01L21/308

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|------------------------|
| X | EP,A,0 363 982 (OKUDAIRA ET AL) 18 April 1990 see abstract; figure 3 | 1-8, 11, 15, 16, 21 |
| Y | * idem * | 12-14, 17-19 |
| Y | --- US,A,4 579 623 (SUZUKI ET AL) 1 April 1986 see figures | 12-14, 17-19 |
| A | --- WO,A,88 09830 (CHARLET ET AL) 15 December 1988 see abstract | 7, 9, 11, 12 |
| X | --- EP,A,0 497 023 (FUJII ET AL) 5 August 1992 see claim 14 --- -/-- | 1, 11-14 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 1994

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Gori, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DE 93/01129

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 340 (E-1105)28 August 1991 & JP,A,03 129 820 (MASAHARU) 3 June 1991 see abstract --- | 1 |
| A | EP,A,0 383 570 (KAWAHARA ET AL) 22 August 1990 see abstract --- | 1 |
| A | JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B. vol. 5, no. 3 , June 1987 , NEW YORK US pages 657 - 666 MAHI ET AL 'The etching of silicon in diluted SF6 plasmas : correlation between the flux of incident species and the etching kinetics' see figures 11,12 --- | 9,10 |
| A | EP,A,0 200 951 (CHEN ET AL) 17 December 1986 see abstract --- | 1 |
| A | JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY vol. 138, no. 10 , October 1991 , MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US pages 3094 - 3100 TIN ET AL 'Effects of RF bias on remote microwave plasma assisted etching of silicon in SF6' see abstract ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No.

PCT/DE 93/01129

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| EP-A-0363982 | 18-04-90 | JP-A- 2105413 US-A- 4985114 | 18-04-90 15-01-91 |
| US-A-4579623 | 01-04-86 | JP-B- 4073287 JP-A- 60050923 | 20-11-92 22-03-85 |
| WO-A-8809830 | 15-12-88 | FR-A- 2616030 DE-A- 3873337 EP-A, B 0359777 US-A- 5047115 | 02-12-88 03-09-92 28-03-90 10-09-91 |
| EP-A-0497023 | 05-08-92 | NONE | |
| EP-A-0383570 | 22-08-90 | JP-A- 3218627 | 26-09-91 |
| EP-A-0200951 | 12-11-86 | CA-A- 1260365 DE-D- 3689342 JP-A- 61256728 US-A- 4741799 | 26-09-89 13-01-94 14-11-86 03-05-88 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 93/01129

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 H01L21/306 H01L21/308

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| X | EP,A,0 363 982 (OKUDAIRA ET AL) 18. April 1990 siehe Zusammenfassung; Abbildung 3 | 1-8,11, 15,16,21 |
| Y | * idem * | 12-14, 17-19 |
| Y | --- US,A,4 579 623 (SUZUKI ET AL) 1. April 1986 siehe Abbildungen | 12-14, 17-19 |
| A | --- WO,A,88 09830 (CHARLET ET AL) 15. Dezember 1988 siehe Zusammenfassung | 7,9,11, 12 |
| X | --- EP,A,0 497 023 (FUJII ET AL) 5. August 1992 siehe Anspruch 14 | 1,11-14 |
| | --- -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09. 03. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gori, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X. | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 340 (E-1105)28. August 1991 & JP,A,03 129 820 (MASAHARU) 3. Juni 1991 siehe Zusammenfassung --- | 1 |
| A | EP,A,0 383 570 (KAWAHARA ET AL) 22. August 1990 siehe Zusammenfassung --- | 1 |
| A | JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B. Bd. 5, Nr. 3, Juni 1987, NEW YORK US Seiten 657 - 666 MAHI ET AL 'The etching of silicon in diluted SF6 plasmas : correlation between the flux of incident species and the etching kinetics' siehe Abbildungen 11,12 --- | 9,10 |
| A | EP,A,0 200 951 (CHEN ET AL) 17. Dezember 1986 siehe Zusammenfassung --- | 1 |
| A | JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY Bd. 138, Nr. 10, Oktober 1991, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US Seiten 3094 - 3100 TIN ET AL 'Effects of RF bias on remote microwave plasma assisted etching of silicon in SF6' siehe Zusammenfassung ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 93/01129

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0363982 | 18-04-90 | JP-A- 2105413 | 18-04-90 |
| | | US-A- 4985114 | 15-01-91 |
| US-A-4579623 | 01-04-86 | JP-B- 4073287 | 20-11-92 |
| | | JP-A- 60050923 | 22-03-85 |
| WO-A-8809830 | 15-12-88 | FR-A- 2616030 | 02-12-88 |
| | | DE-A- 3873337 | 03-09-92 |
| | | EP-A,B 0359777 | 28-03-90 |
| | | US-A- 5047115 | 10-09-91 |
| EP-A-0497023 | 05-08-92 | KEINE | |
| EP-A-0383570 | 22-08-90 | JP-A- 3218627 | 26-09-91 |
| EP-A-0200951 | 12-11-86 | CA-A- 1260365 | 26-09-89 |
| | | DE-D- 3689342 | 13-01-94 |
| | | JP-A- 61256728 | 14-11-86 |
| | | US-A- 4741799 | 03-05-88 |