

用于三维超微图形复制加工的 约束刻蚀剂层技术研究^{*}

谢 雷 罗 瑾 毛秉伟 田昭武

(厦门大学)

摘要 本文对用于三维超微图形复制加工的约束刻蚀剂层技术进行了可行性研究。分析了刻蚀剂的扩散过程对电化学微细加工分辨率的影响,证明对刻蚀剂层进行约束可使该方法具距离敏感性,并成功地在 GaAs 单晶上进行了初步的复杂三维微细图形的复制。

0 引 言

三维微细图形的复制加工技术是某些高技术产业(如微机械、微光学、微电子系统等)的基础,而现有的各种微细加工方法均难以用于复制加工复杂的三维微细图形,约束腐蚀剂层技术(Confined Etchant Layer Technique 简称 CELT)便是针对这点而提出的一种新的微细加工设想,它不仅可用于复制加工复杂的三维微细图形,而且分辨率在原理上讲可达纳米级。

CEL T 原理虽简单^[1],我们也已找到部分可将刻蚀剂约束在微米级范围内的化学反应体系^[2,3],但要在技术上实现它,还涉及到许多特殊的理论、装置、测试及相应的支持工程问题。本文仅报道利用该技术对 GaAs 单晶进行刻蚀的部分结果,这些结果足以说明约束刻蚀剂层技术的优越性及其用于三维微细图形复制加工上的可行性。

1 实 验

刻蚀实验所用恒电位仪为 PARC M273,通过 IBM-PC/386 微机及 M270 软件控制电位,模板与基底之间的距离微调通过哈尔滨工业大学机器人研究所研制的高精度直线驱动器而实现(调节精度为 10 纳米)。

实验所用模板为直径约为 100-200 μm 的 Pt-Ir 丝底面,或用氢氧焰将其底面烧成微球(该微球表面并不光滑,而具有一定的微细结构,本实验的目的就是要验证其上的精细条纹是

* 国家自然科学基金资助项目

否可通过 CELT 转移到被刻蚀材料上)。实验刻蚀的对象为 n 型 GaAs 单晶片(晶面 100,载流子浓度 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 峨嵋半导体材料厂)。刻蚀时模板作工作电极产生刻蚀剂, Pt 丝及 Ag/Ag-Cl 电极分别作对电极及参比电极, GaAs 片处在开路状态。

实验所用试剂均为分析纯试剂, 溶液用二次蒸馏水配制。

通过原子力显微镜(Nanoscope IIIa 型)观测刻蚀结果的形貌。

2 结果与讨论

2.1 刻蚀剂的扩散对电化学微细加工的影响

约束刻蚀剂层技术(CELT)的核心在于通过一快速均相反应将由模板产生的刻蚀剂约束在靠近模板表面极薄的薄层内,从而使刻蚀过程具距离敏感性,这一方面提高了刻蚀精度,另一方面也使 CELT 具三维微细图形复制的潜力。

约束刻蚀剂层技术避免了刻蚀剂的扩散过程对电化学微细加工的影响,这可从分析文献^[2]及我们的实验结果中得出。

A. J. Bard 等曾借助扫描电化学显微镜(SECM)通过电化学方法产生溴及邻菲绕啉铁(III)分别对 GaAs 及铜进行了刻蚀研究^[4],由于未采用约束刻蚀剂层技术,其加工方法为逐点加工模式,即要在底板上获得一定的图案,必须驱动针尖以相应的轨迹运动,不能实现复制图案之目的。

另外, Bard 用 SECM 电生溴对 GaAs 进行刻蚀时,利用电化学反馈原理控制微盘电极与基底间的距离^[2],我们在 KBr/H₂SO₄ 体系中重复了他的部分实验,获得了相似的结果,同时也发现,当引入用于约束刻蚀剂层厚度的快速捕捉反应后,电化学反馈基本被切断,很难再利用反馈信号控制二者间距。同时,由于使用的是微盘电极,比微盘电极直径大得多的绝缘壁限制了其向底板的超微逼近,不适用于作 CELT 加工的模板。为此本实验用微柱电极作为模板电极以产生溴对 GaAs 单晶进行刻蚀,比较了对刻蚀剂层约束前后的结果。

在含 20mMKBr 的 0.5MH₂SO₄ 溶液中电生溴对 GaAs 单晶进行刻蚀(刻蚀剂层未被约束),可发现 GaAs 表面的刻蚀坑随刻蚀时间的延长而加大,且刻蚀坑直径远大于所用微柱电极直径,这是因为 Br₂ 是一种稳定的刻蚀剂,其在电极表面产生后会向溶液中扩散,随着时间的推移,扩散层不断加厚,因而刻蚀范围随时间而扩展。当在溶液中引入亚砷酸后, GaAs 表面的刻蚀坑基本不随刻蚀时间而变化,且刻蚀坑直径近似等于所用微柱电极直径,这是因为亚砷酸能快速消耗在电极表面产生的溴,将其稳定地约束在贴近模板表面的薄层内(刻蚀剂层被约束),从而刻蚀剂不会随时间的延长而向外延伸。

该结果表明:刻蚀剂的扩散过程对微细加工精度有很大的影响,对刻蚀剂层进行约束可使该方法具距离敏感性,从而具有进行三维微细图形复制的潜力。

2.2 用 CELT 进行三维图形复制

图 1、图 2 分别为用表面粗糙的 Pt-Ir 柱电极底面和粗糙微球电极作模板刻蚀 GaAs 单晶不同位置所得刻蚀坑的 AFM 形貌图及某一特征截面的高度分布图,由图可见二者复杂的微观形貌在微米尺度范围内极其相似,且截面高度分布也吻合的相当好(图 2),这说明 CELT 确实可用于微细三维图形的复制加工。

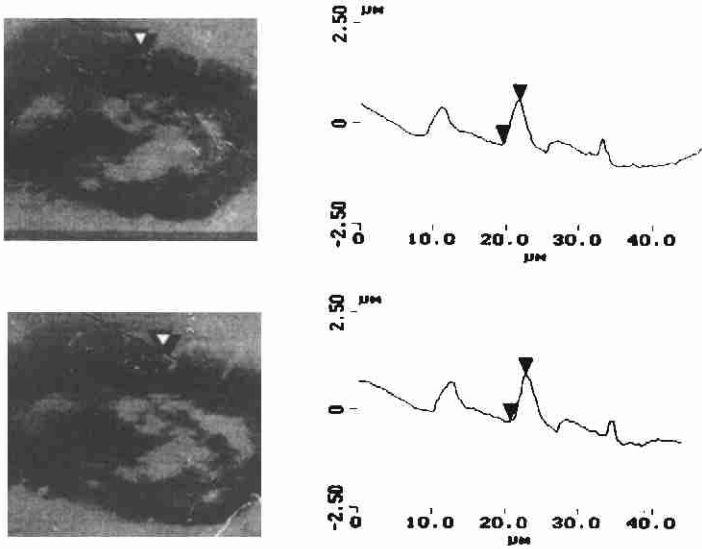


图 1 用粗糙 Pt-Ir 微柱电极作模板刻蚀 GaAs 单晶所得刻蚀坑的 AFM 灰度及截面图
 溶液: 20mMKBr+0.1M 丙烯胺+0.1MHCl
 控制模板电位为 1.0V vs Ag/AgCl 电极 刻蚀 10 分钟

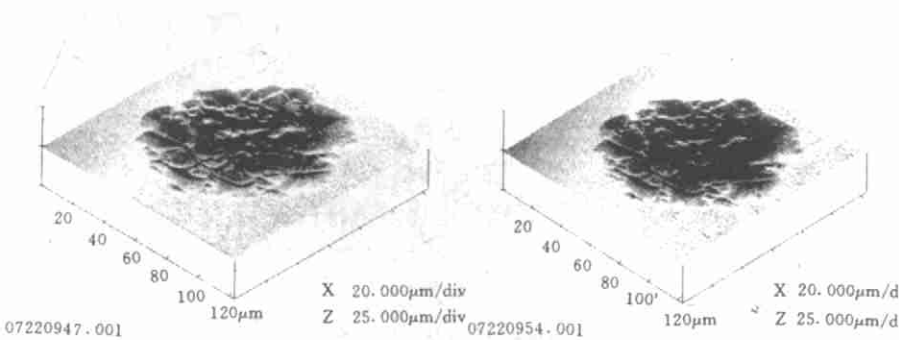


图 2 以粗糙 Pt-Ir 微球电极为模板在 GaAs 表面不同位置进行刻蚀
 所得刻蚀坑的 AFM 三维形貌图(实验条件同图 1)

3 结 论

利用约束刻蚀剂层技术(CELT)进行模刻是微细加工技术上的一个新思路,本课题组首先提出了该设想并围绕实现该技术需解决的化学问题进行了初步的研究,在 GaAs 单晶上进行了初步的复杂三维微细图形的复制,完成了对它的可行性验证,但要用它进行实用单元的加工还有许多问题有待解决。这需要多学科的合作攻关。进一步的研究工作正在进行中。

参 考 文 献

[1] Z. W. Tian et al., Faraday Discuss., 94,37,1992

(下转 198 页)

A Combined Technique of Laser and STM for Electrochemical Micro- (Nano-)fabrication

Ren, Bin Gao, Jing-song Chen, Jie-guang Tian, Zhong-qun

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,*

Department of Scientific Instrumentation, Xiamen University)

ABSTRACT: A novel technique of the combination of laser and STM is introduced to micro- and nano-fabrication in an electrochemical cell. Both the STM tip and the incident laser can be utilized to induce electrodeposition and electro-polymerization at nano- or micro-scale on electrode surfaces. This technique can be applied further as a multiple tool for fabrication and in-situ measurement, i. e. both the topography and structure of the pattern just fabricated can be measured in-situ without changing electrochemical condition.

(上接 195 页)

[2] A. J. Bard et al. , *Acc. Chem. Res.* , 23, 357,1990

[3] L. Y. Su et al. , *Chin. Chem. Lett.* , 6, 243,1995

[4] 罗瑾等, *电化学*, 1, 270,1995

Study on the Confined Etchant Layer Techniaue For 3— Dimensional Microfabrication

Xie, Lei Luo, jin Mao, Bing—wei Tian, Zhao—wu

(*Xiamen University*)

ABSTRACT: The feasibility of Confined Etchant Layer Technique (CELT) has been studied. The experiments showed that the confinement of the etchant layer can make this technique possessing the characteristic of distance sensitivity which is necessary for 3-dimensional microfabrication. The replication of the complicated 3-dimensional micropatterns on the single crystal GaAs based on the CELT was realized. The preliminary results indicated that CELT can really be used as a 3-dimensional micro—fabrication technique.