

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

厦门大学
博士后研究报告
约束刻蚀剂层技术研究

祖延兵

工作完成日期 1995年11月—1998年2月

报告提交日期 1998年2月

厦 门 大 学

1998年2月

约束刻蚀剂层技术研究

STUDY ON THE CONFINED ETCHANT LAYER TECHNIQUE

博士后姓名 祖延兵
流动站（一级学科）名称 厦门大学化学
专业（二级学科）名称 物理化学

研究工作起始时间 1995 年 11 月 2 日

研究工作期满时间 1998 年 2 月 26 日

厦门大学研究生院

1998 年 2 月

内容摘要

本文介绍了我们实验室近年来在约束刻蚀剂层技术基础研究方面的进展,及应用该技术于实际刻蚀过程的探索,并就该技术发展的若干问题作出了分析。

田昭武院士在 1992 年提出的约束刻蚀剂层技术 (Confined Etchant Layer Technique 简称 CELT) 是一种具有距离敏感性及控制保留量等特点的新的微细加工方法,可实现分辨率在微米、纳米级的复杂三维微细图形的复制加工。本文主要报告了以下几方面的工作。

一. CELT 的基础理论研究。

分析了 CELT 化学反应体系的特点,介绍了适用于 CELT 技术的化学体系的筛选及研究手段,给出了具有实用价值的若干化学体系实例。对 CELT 的核心——刻蚀剂层约束控制上的部分问题作了初步的理论分析。

二. CELT 技术的应用研究。

1. CELT 实验装置。

设计制作了控制精度在纳米级的高精度直线驱动器,利用隧道电流作终点判断信号,将高精度直线驱动器与本实验室自制的电化学扫描隧道显微镜相结合,通过电子线路的改进设计制作了满足 CELT 要求的实验控制装置。

2. 利用约束刻蚀剂层技术提高刻蚀加工的分辨率及效率。

分别利用微盘电极、微型针状电极及微楔型电极刻蚀 GaAs 及 Si 表面,结果表明, CELT 技术可以极有效地提高刻蚀的分辨率,并提高刻蚀效率。对 CELT 刻蚀过程中存在的一些值得注意的问题,作出了初步的分析。

3. 约束刻蚀剂层技术还可作为抛光手段加工材料表面。

关键词: 微加工, 约束刻蚀剂层技术, 分辨率, 半导体

Abstract

In this paper, the recent progress on the confined etchant layer technique in our laboratory is reported. This novel micro-fabrication method is used to modify semiconductor and metal surfaces. The further development of the technique is discussed.

The Confined Etchant Layer Technique (CELT) proposed by Prof. Zhao-Wu Tian in 1992 is a new approach to the replication of ultramicro three dimensional patterns. The technique controls the quantity of survival (in comparison with the current technique, which controls the quantity of removal). Also it has the property of distance sensitivity that makes the replication of the ultramicro three dimensional patterns possible. The results of our work are described as follows.

1. Theoretical consideration of CELT.

The characteristics of the chemical system of CELT is discussed. Several chemical systems suitable for CELT are proposed. It is noted that the distribution of the etchant species is influenced significantly by the reaction rate at the substrate and by the shape of the mold.

2. Application of CELT to modify semiconductor and metal surfaces.

A high resolution (nanometers) distance controller driven by step-motor and PZT combined with the home made Electrochemical Scanning Tunneling Microscope was designed to realize the in-situ control of fabrication process.

The fabrication resolution as well as the etching efficiency is greatly improved using CELT. The difficulties and problems in CELT etching process are discussed.

3. CELT can also be used as a polishing method.

Keywords: Micro-fabrication, Confined etchant layer technique, resolution, semiconductor.

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 现有微细加工技术及存在的问题	1
§ 1.3 电化学加工技术及基于电化学原理的约束刻蚀剂层技术	3
参考文献	7
第二章 CELT技术基础研究	16
§ 2.1 CELT技术的化学体系	16
§ 2.2 CELT技术的若干理论问题	19
参考文献	23
第三章 CELT技术的应用	24
§ 3.1 CELT技术实验装置	24
§ 3.2 CELT技术化学系统的选择	28
§ 3.3 CELT技术用于提高加工分辨率	28
§ 3.4 CELT技术用于提高刻蚀加工效率	37
§ 3.5 CELT技术用作抛光手段	38
参考文献	40
致谢	59
博士生期间发表的学术论文	60
博士后期间发表的学术论文	60
个人简历	61

第一章 绪论

§ 1.1 引言

近年来,微电子机械系统(microelectromechanical system,简称MEMS)受到了越来越广泛的关注[1]。MEMS的研究进展使人们意识到,正象微电子技术的迅猛发展已给人类带来了信息社会的文明, MEMS这一新兴技术极有可能在不久的将来广泛应用于国民经济各个领域,如生物医学、航空航天等等,成为二十一世纪工业的支柱之一。

MEMS的关键之一是机电系统的微型化。因此,微细加工技术的进步是MEMS发展的前提。

§ 1.2 现有微细加工技术及存在的问题

可用于微米至纳米级加工的技术繁多[2-4],就其加工方式可大体分为三类,即投影刻蚀技术、传统铸模技术及逐点加工技术,如图1.1所示。

目前,在MEMS领域中占主导地位的是以投影刻蚀为基础的光刻及LIGA加工技术,利用这些投影刻蚀加工方法可以实现微米至亚微米级的精细加工,并可用于批量生产。然而这些技术的不足在于只能制作二维或简单三维图形,对于一些复杂三维图形,如锥形、球形及连续曲面,只能采用多步套刻工艺,难度极大。产生这一困难的原因是,投影刻蚀技术只具有在刻蚀深度方向(Z方向)上的选择性。在加工过程中,显影后的抗蚀剂层将基片某些部分的表面保护起来,基片的裸露而将被腐蚀的表面是XY平面上的二维图形,腐蚀过程向垂直于表面的Z方向深处发展,腐蚀深度 ΔZ 是腐蚀速度对时间的积分。如果腐蚀过程具有理想的方向选择性,则裸露表面的腐蚀剂深度 ΔZ 是与X、Y无关的常量(在非理想情况下,上述结果只是近似而已。实际情况则更复杂而难控制)。抗蚀剂层保护下的基片部分 ΔZ 为零。这样就在基片上刻蚀出两维的坑或沟。LIGA技术所得到的坑或沟(或其互补图形柱或平台)也有类似情况,只是更深或更高(简单三维图形)而已。由于 ΔZ 不是X或Y的连续函数,而只是零或一个常量(在理想情况下),这些坑或沟的底面以及柱或平台的顶面不能按某些技术上的需求加工成三维连续曲面(例如圆锥或半球面等),而复杂三维微图形通常由各种特

定的三维连续曲面组成,例如球面的 Z 坐标为 $Z = (R^2 - X^2 - Y^2)^{1/2}$ 。因此,尽管投影刻蚀技术对 MEMS 的发展起着重要的作用,在制作一些复杂三维微图形时仍有很大的局限性。

至于传统的压模工艺,由于加工过程中模板与基片直接接触,对模板材料的要求很高。特别是在加工表面硬度较大的样品,如金属、半导体等时,微图形极易损伤,使得这一工艺难以用来制作微细图形。

逐点加工方法包括三束(电子束、离子束和激光束)加工技术及扫描探针加工技术。利用电子束、离子束和激光束可以直接对样品基片进行打孔、成型切割、焊接、刻蚀或沉积等无掩膜加工,其分辨率可达亚微米甚至纳米级,并可逐点加工出复杂三维图形。但逐点加工技术的共同缺点是加工效率低,不适用于微细结构的批量生产。另外,由于高能束流与基片表面的强烈作用,极有可能造成基片内层物性的变化,而这种变化有时对微机电系统是致命的。

值得特别指出的是近年来发展极为迅速的扫描探针显微加工技术(Scanning Probe Microscopy,简称 SPM)。自从 C.Binnig 和 H.Rohrer 发明扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy,简称 STM)以来,相关的 SPM 技术不断出现,如原子力显微镜、分子力显微镜、磁力显微镜等等,这使得人们不仅可以进行原子分辨的表面观测,也为以原子为加工单位的纳米加工提供了一条有效的途径[5]。SPM 加工技术是利用 SPM 针尖与基底样品之间高分辨的局部力或场的相互作用,实现对样品表面纳米甚至原子分辨的直接刻写(沉积或刻蚀),达到了人类从结构水平修饰表面的极限。然而,与所有逐点加工技术一样,SPM 技术的现时效率还极低,远未达到批量制作的要求,而且就目前的预计,这种状况不会很快改变。

综上所述,现有的各种微细加工技术均无法同时满足 MEMS 进一步发展所要求的三项条件,即达到微米至纳米级的分辨率、制作复杂三维图形及适于批量生产。因此,为推动 MEMS 的进展,新的微加工技术的发明显得十分重要。本实验室正在进行的工作就是下文所要介绍的基于电化学原理的约束刻蚀剂层技术的开发,这一技术极有希望用于复杂三维微细图形的批量复制。

§ 1.3 电化学加工技术及基于电化学原理的约束刻蚀剂层技术

传统电化学加工（电解加工）是利用金属在外电场作用下的高速局部阳极溶解过程，实现金属成型加工的特种加工工艺。由于其加工精度有限，稳定性较差，技术发展较为缓慢。

八十年代末，A.J. Bard 等发明了一种新颖的扫描探针显微术—扫描电化学显微镜（Scanning Electrochemical Microscopy, 简称 SECM）[6-8]。SECM 的原理与 STM 完全不同，它利用电化学技术在微探针表面造成溶液中电活性物质的氧化或还原，由于反馈现象，流经探针的法拉第电流与探针/基底的间距及基底表面的性质有密切关系。因此，SECM 不仅可以研究导体、半导体和绝缘体的表面形貌，更重要的是利用其特有的“化学敏感性”可观测表面的化学及生物活性点，研究微区化学反应及生物过程。

SECM 另外的一个重要应用领域是表面的微加工。利用微探针产生的局域电场或局域反应剂，在基底表面诱发电化学或化学反应，达到微区修饰（沉积或刻蚀）的效果。图 1.2 以“反馈模式”的 SECM 刻蚀过程为例简要说明这一微加工技术的原理。首先，利用电化学反应在微探针表面产生刻蚀剂，刻蚀剂通过扩散到达基底表面并发生刻蚀反应，生成刻蚀图样。SECM 技术已成功地用于金属（Cu）及半导体（Si、GaAs 等）的刻蚀[9-12]，既体现了电化学技术简便、易于控制的特点，又具有湿法刻蚀的化学选择性，显示了电化学方法在微加工领域的潜能。

约束刻蚀剂层技术（Confined Etchant Layer Technique, 简称 CELT） [13-15]是田昭武先生于 1992 年首先在英国皇家学会主办的 FARADAY 讨论会上提出的，旨在为微加工领域提供一条新路，克服现有微加工技术的不足，使人们可以更灵巧地制作复杂三维微细图形。

为什么要约束刻蚀剂层？

利用 SECM 技术刻蚀某些样品时发现，其刻蚀分辨率往往受到刻蚀剂扩散层的严重影响。由图 1.3a 可见，一般电生刻蚀剂的扩散层有效厚度在几十微米甚至上百微米，这使得样品表面与刻蚀剂发生反应的区域往往远大于微电极的尺寸，造成很低的刻蚀分辨率。因此，要提高电化学刻蚀的分辨率就必须压缩刻蚀

剂扩散层的厚度，即把刻蚀剂约束在电极表面附近，这样得到的刻蚀图样将接近微探针的尺寸（图 1.3b）。更进一步可以设想，若在探针表面制作一些微细的图样，是否可以通过化学反应在基底表面复制出来呢？显然，当刻蚀剂的扩散层很厚时，在从探针表面向外扩散的过程中，刻蚀剂彼此交叠，扩散层的外包络面将无法显示探针表面微图形的轮廓，这时的刻蚀分辨率是很低的。但是，当刻蚀剂层极薄时，情况就完全不同了。图 1.3b 显示，刻蚀剂层的外包络面将极好地保持微图形的特征，并可通过化学刻蚀在基底表面得到高分辨率的图样。以上思路正是约束刻蚀剂层技术的基本概念。

那末，怎样有效地约束刻蚀剂层呢？这是 CELT 技术首先要解决的关键问题。其基本原理可简述如下（同时参见图 1.4）。

CELT 技术的三个化学步骤：

1. 刻蚀剂（O）的产生

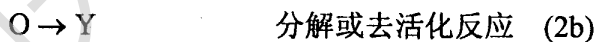
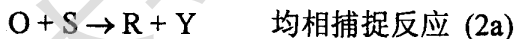
在具有高分辨率的复杂三维图形的模板表面利用电化学或光电化学反应产生刻蚀剂 O。



或



2. 刻蚀剂的清除反应



刻蚀剂 O 在向样品表面扩散的过程中，或因为与溶液中存在的其它组分（S）发生均相化学反应（刻蚀剂的被清除反应），或由于其本身寿命非常短而迅速消失，结果是刻蚀剂被约束在紧靠模板的薄层内，薄层的外包络面保持着与模板表面基本相同的三维图形。这一化学过程是 CELT 技术的关键，其加工精度主要由该步骤决定。刻蚀剂扩散层厚度可通过变更清除反应的速度常数进行控制，经过电化学计算分析可得：

$$\mu = (D / k_s)^{1/2}$$

其中为约束刻蚀剂层的厚度， D 为刻蚀剂在液相介质中的扩散系数， k_s 为清除反应的速度常数。约束刻蚀剂层与刻蚀剂寿命的关系大致如下：

3. 对基片（O）的刻蚀过程



基片的刻蚀过程与一般的湿法刻蚀相近，因此 CELT 技术保持了湿法刻蚀的化学选择性。

CELT 技术的加工过程：

如图 1.5 所示，首先通过前述的化学步骤 1 和 2 在模板表面产生一层相对于微细图形尺寸而言极薄的刻蚀剂。被有效约束的刻蚀剂层的外包络面保持着模板表面复杂微细图形的基本轮廓特征。然后，模板（或基底）在精密定位系统的操纵下逐渐接近基底（或模板）。当二者接近到样品表面与刻蚀剂层接触时，化学步骤 3（即刻蚀反应）开始发生（图中所示刻蚀的第一步）。值得强调的是，刻蚀反应只发生在与刻蚀剂层接触的样品表面。接着，根据刻蚀反应进行的速度，进一步缩小模板与基底间的距离，样品被更深入地刻蚀（刻蚀的第二步），直到在模板表面刻蚀出所要求的复杂三维微图形（刻蚀的第三步）。经过上述刻蚀过程，可得到与模板表面结构凸凹互补的几乎任意形状的三维图样，其分辨率受到约束刻蚀剂层厚度的控制。

CELT 技术的主要创新

从以上对 CELT 技术基本概念及刻蚀过程的简单介绍可以看出，该技术创造性地把电化学方法与传统的湿法刻蚀结合起来，其主要的创新之处在于：

1. 具有高度的距离敏感性。

CELT 技术首次将传统的各相同性的湿法化学刻蚀变为具有“距离敏感性（Distance Sensitive）”的化学刻蚀。这主要表现在刻蚀剂的空间分布特征上，参见图 1.6。传统的湿法化学刻蚀过程中，刻蚀剂分子各向同性，几乎无距离敏感性；一般的电化学刻蚀技术（如 SECM）距离敏感性也很差；而 CELT 体系中，刻蚀剂的分布具有高度的距离敏感性。这就使得 CELT 技术比现有的只具有方向选择性的刻蚀技术更适合于三维立体图形的复制。同时，CELT 技术还保留

了传统的化学选择性刻蚀的优点。

2. 刻蚀过程控制保留量。

CELT 加工过程中受控制的是刻蚀后的保留量，因而基片表面的原始粗糙度不会影响加工后的元件表面。而一般的加工技术只能控制去除量，加工后工件表面受到样品原始粗糙度的严重影响：只有当样品原始粗糙度较小时，加工后的图形表面才有可能平整的，否则原始的表面缺陷会保留下来。参见图 1.7。

CELT 技术的主要优点

由于 CELT 技术与传统加工工艺比较具有重要的创新和发展，应用于微细加工过程中将会显示出如下主要优点：

1. 可在微米至纳米尺度上复制加工各类复杂三维图形。
2. 可进行批量复制。
3. 针对不同的样品材料，可选用不同的刻蚀剂和化学条件，以更有效地复制加工。
4. 对样品表面原始粗糙度要求不高。
5. 不用抗蚀剂，省去了抗蚀剂的涂敷、显影、去除等工序。
6. 设备费及运行费都较便宜。
7. 避免了高能束对样品表层下结构及物性的影响。
8. 由于模板无需和样品表面直接接触，对模板表面材料要求不高。

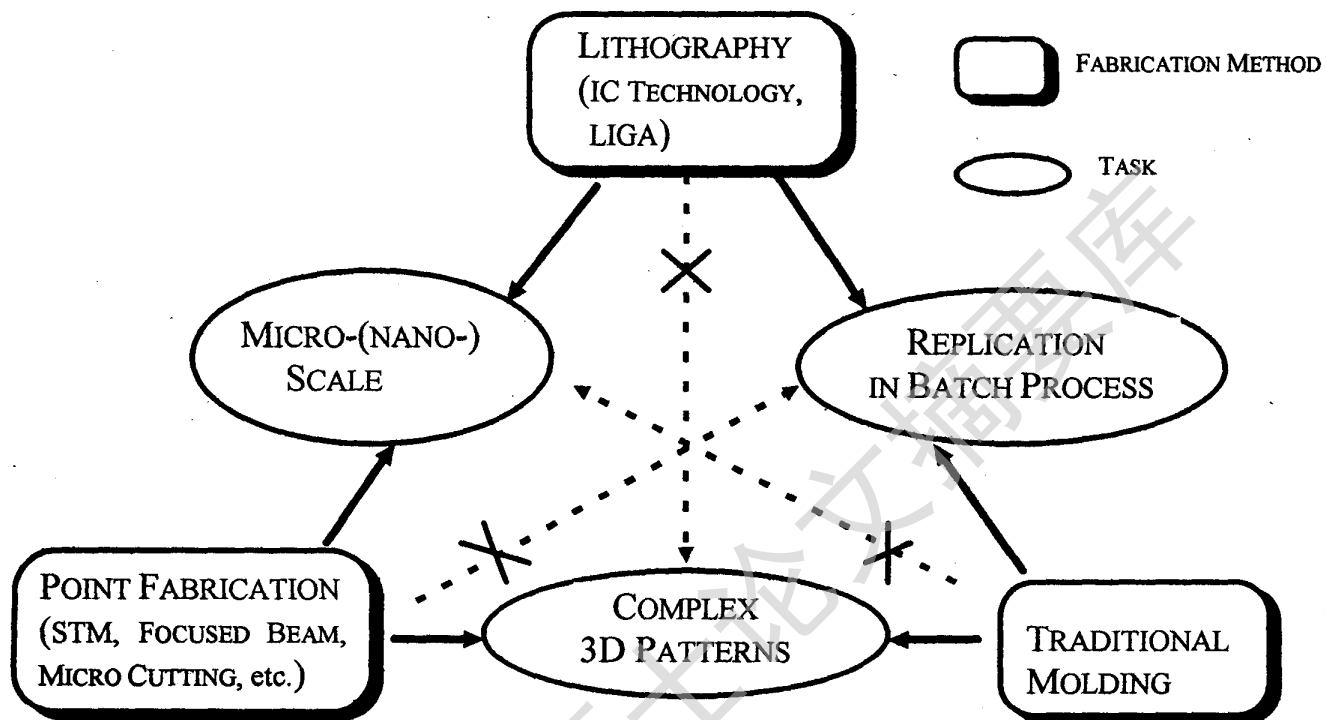
由此可见，CELT 技术是一种新颖且极具优势的微加工手段。自从田昭武先生首先在国际上提出 CELT 概念以来，许多学界同行及商界人士都颇感兴趣，认为若这项高技术能够开发成功，必将使微细加工工艺更加灵活而有效。同时，我们研究小组的 CELT 技术基础研究工作也得到了国家自然科学基金委员会的重视及资助。

本报告将介绍我们实验室近年来在 CELT 技术基础研究方面的进展，及应用 CELT 技术于实际刻蚀过程的探索，并就该技术发展的若干问题和前景作出分析。

参考文献:

1. Proceedings of the China-Japan Joint Workshop on Micromachine/MEMS, Beijing, China, 1997
2. 蒋欣荣编著, 微细加工技术, 电子工业出版社, 北京 (1990)
3. 余承业编著, 特种加工新技术, 国防工业出版社 (1995)
4. 叶玉堂编著, 激光微细加工, 电子科技大学出版社 (1995)
5. R.M Nyffenegger and R.M. Penner, *Chem. Rev.*, 1997, **97**,1195
6. A.J. Bard, F.-R.F. Fan, D.T. Pierce, P.R. Unwin, D.O. Wipf and F. Zhou, *Science*, 1991, **254**, 68
7. A.J. Bard, G. Denuault, C.Lee, D. Mandler and D.O Wipf, *Acc. Chem. Res.*, 1990,**23**,357
8. J. Kwak, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 1989,**61**,1221
9. D.Mandler and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1989,**136**,3143
10. D.Mandler and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1990,**137**,2468
11. D.Mandler and A.J.Bard, *Langmuir*, 1990,**6**,1489
12. S. Meltzer and D. Mandler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995,**91**,1019
13. Z.W. Tian, Z. Fen, Z.Q. Tian, X. Zhuo, J. Mu, C. Li, H. Lin, B. Ran, Z.X. Xie and W. Hu, *Faraday Discuss*, 1992,**94**,37
14. Z.W. Tian, Proceedings of the Ninth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, eds. Z.W. Tian and Y. Cao, International Academic Publishers, 1993, p249
15. Z.W. Tian, Z.Q. Tian, Z.H. Lin and Z.X. Xie, *Chinese J. Scientific Instrument*, 1996,**17**,14

Figure 1.1 Fabrication Methods and Their Limits



2D or simple 3D pattern



Complex 3D pattern

What can **ELECTROCHEMISTRY** do?

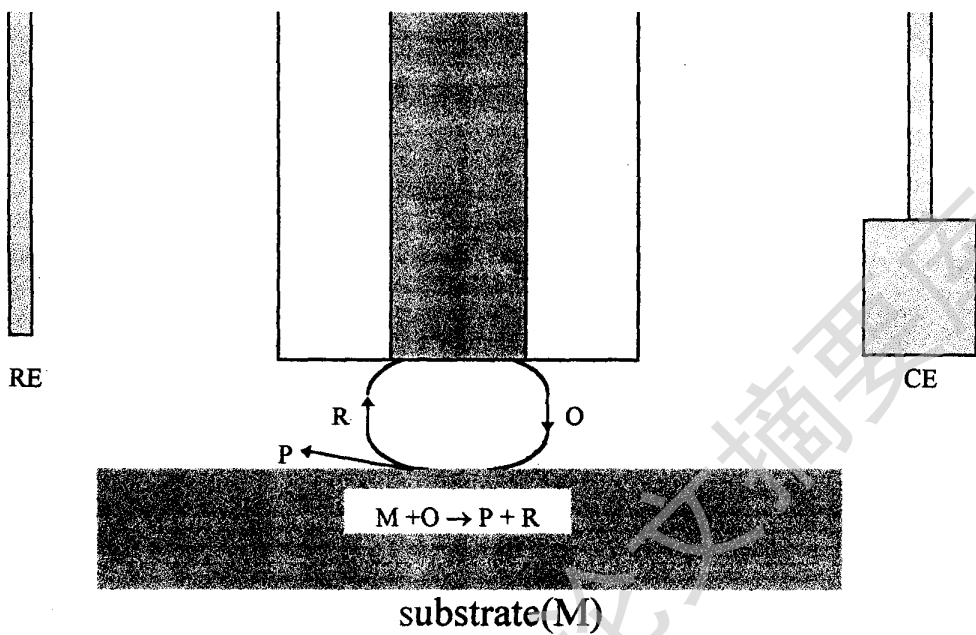
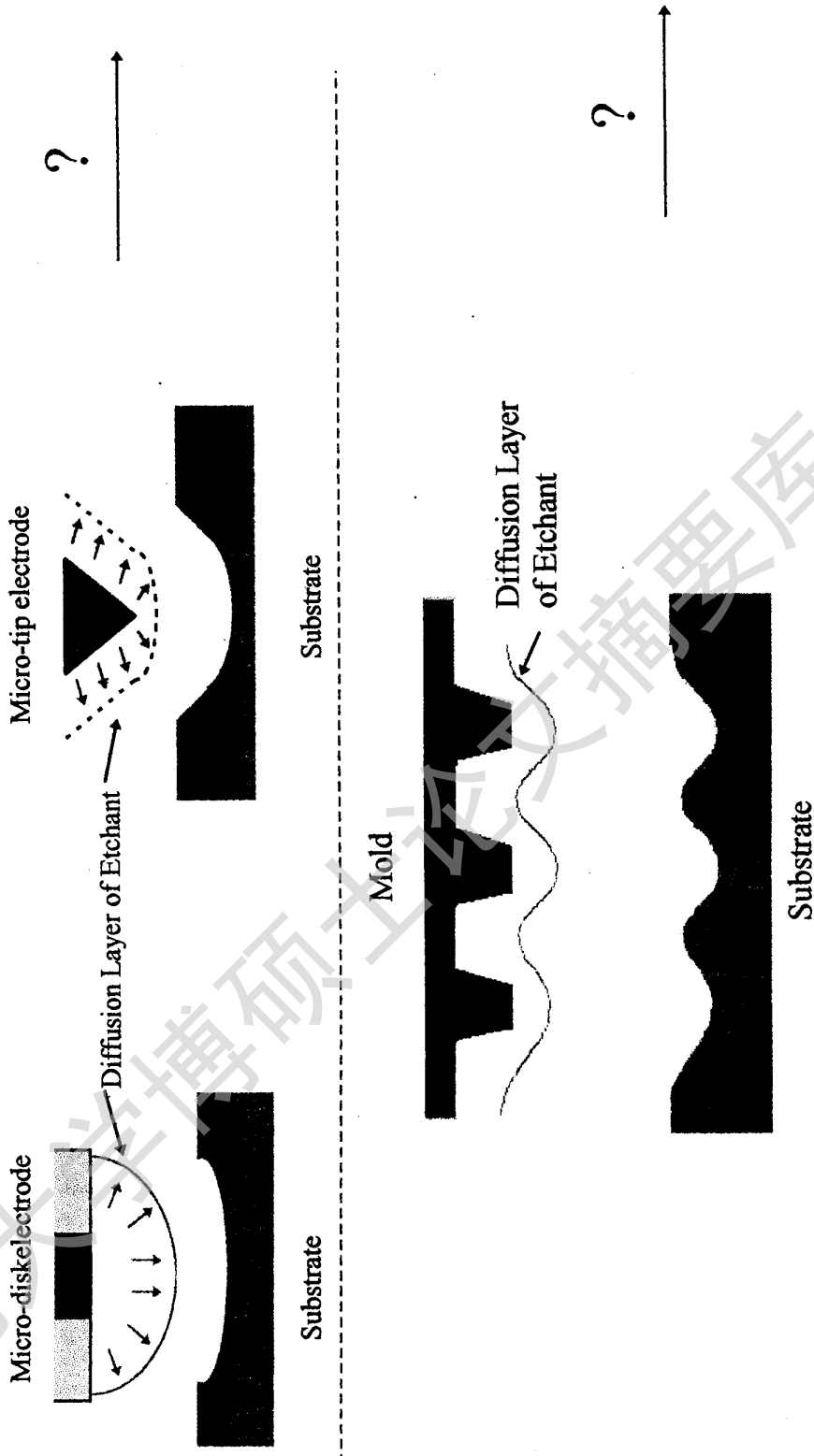


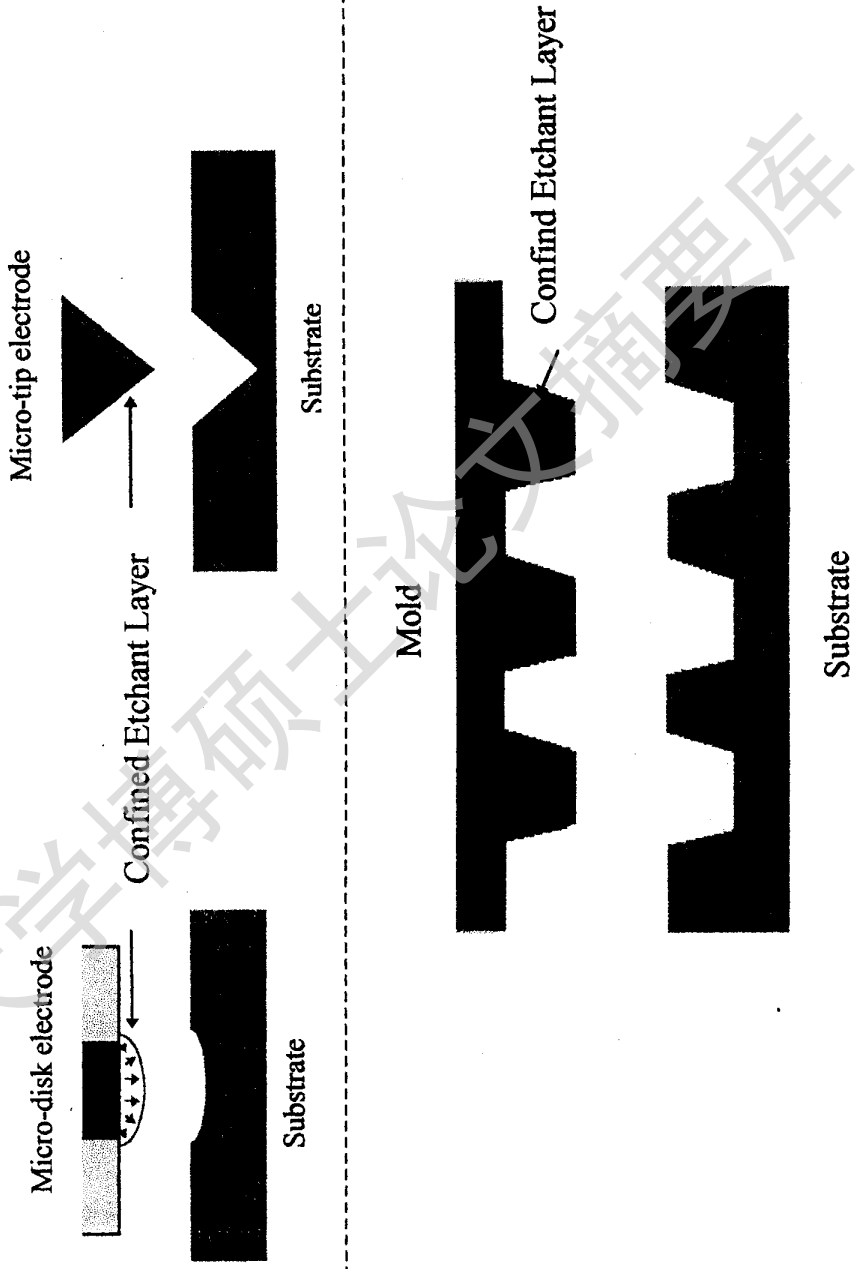
Figure 1.2 Schematic of the principle of SECM

Fig. 1.3a Etching by Electrogenerated Etchant



Thick Etchant Diffusion Layer \Leftrightarrow Low Etching Resolution

Fig. 1.3b CELT Etching
The Diffusion Layer of Etchant is Confined



Thin Etchant Diffusion Layer \leftrightarrow High Etching Resolution

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库