

材料与设备

硅尖的制备及应用

王艳华, 马海阳, 孙道恒
(厦门大学机电系 2000 研, 厦门 361005)

摘要: 本文介绍了硅尖的制备及其在不同领域的应用。硅尖的制备方法可与现代 IC 工艺兼容且易削尖, 故比其它材料微尖更实用。硅尖的应用随着制备工艺的改进与其它相关技术的进步必将得到新的开发。

关键词: 硅尖; 刻蚀; 微加工技术

中图分类号: TN304.1⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1008-0147(2003)05-60-05

Fabrication of Silicon Tip and its Application

WANG Yan-hua, MA Hai-yang, SUN Dao-heng
(Dept. of Electro-mechanics, Xiamen University, Xiamen Fujian, 361005, China)

Abstract: The fabrication of silicon tip and its application in different fields are introduced in the article. The method to fabricate silicon tip is compatible with modern IC technology; in addition, the silicon tip may be easy to sharp, so that it is more practical than other materials. It is believed that the application of silicon tip will be newly developed with the improvement of fabrication technology and other correlative technologies.

Keywords: Silicon tip; Etch; Micro-processing

1 概述

微尖是指在平面上刻蚀或淀积加工形成锥、柱状的微三维结构。其材料多应用金属、半导体、金刚石等。在制作方法上根据材料的不同方法也各异。如最早的 AFM 上就是用微小的金刚石颗粒来作为微尖, 直接用手工粘附, 其制作难度高、质量差。美国的 HRL 实验室用溅射一层金属然后光刻极小的图形来制备柱状金属尖, 但受光刻技术的影响, 金属

尖的曲率半径有限。^[1] 早期场致发射中的微尖是通过在密排的掩模窗口蒸发金属来制备自对准的金属尖而得到的。这种金属尖可以很尖, 但是其高度受到掩模板和底座间距离的限制, 而且当把掩模板移开时尖容易被折断。^[2] 而有良好基础的微机械加工技术可以直接在硅材料表面制作尖, 且硅尖的曲率半径又容易控制, 故硅尖的研究倍受关注, 其应用也日趋广泛。硅尖的加工方法主要采用体硅加工技术。体硅加工技术是基于微电子集成制作技术发展而来的, 是为制作微三维结构而发展起来的, 通常是

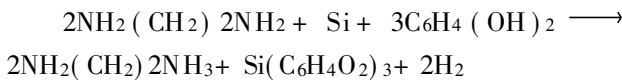
收稿日期: 2002 11-19

按照设计图形在硅片上有选择地去除一部分硅材料, 形成设计的微型三维结构。其关键技术是刻蚀技术, 包括干法和湿法两种。干法刻蚀主要采用物理(溅射、离子刻蚀)和化学等离子刻蚀, 适用于各向同性和各向异性刻蚀。湿法刻蚀中由于单晶硅片特殊的晶体结构, 在不同腐蚀液中沿不同的晶向其腐蚀速率有很大差别, 因此按不同晶向腐蚀速率的差别又分为各向同性和各向异性湿法腐蚀。

2 硅尖的几种制备方法

2.1 各向异性湿法刻蚀

各向异性湿法制备硅尖, 是将硅片在掩蔽膜的保护下, 用各向异性腐蚀液腐蚀成尖。但单用各向异性腐蚀法制备出的硅尖不是很理想, 所以通常各向腐蚀法需配合局部氧化。局部氧化削尖的机理主要是由于晶向影响和 SiO₂ 的粘滞流动, 在较低温度下硅尖端的氧化速率减低, 从而使硅尖变尖锐。这种方式可使硅尖曲率半径精度很高, 且曲率半径极限也惊人。各向异性腐蚀液一般分为两类, 一类是有机腐蚀剂如 EPW (己二胺邻苯二酸和水) 和联胺等; 另一类是无机腐蚀剂 (KOH NaOH NH₄OH 等)。两类腐蚀剂有类似的腐蚀现象, 这里以 EPW 系统来说明其腐蚀特性:



湿法腐蚀是制备硅尖的多种方法中较常用的一种, 工艺制作如下:

①在 < 100> 晶向的单晶硅片上热氧化一层二氧化硅;

②光刻出均匀分布的正方形的二氧化硅掩膜阵列;

③用 EPW 腐蚀液(乙二胺、磷苯二酚、水) 或 KOH 腐蚀液(KOH、乙丙醇、水) 腐蚀出金字塔形硅尖阵列, 再配合局部氧化工艺对硅尖进行削尖。目前有两种锐利方式:

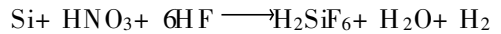
a 把握好时间在氧化帽未脱落前停止腐蚀, 在 1050℃下, 采用干—湿—干常规氧化工艺, 进行氧化锐化处理, 再用 HF 酸缓冲液除去表面所有二氧化硅。南京电子器件研究所用这种方法得到了曲率半径在 30~ 40nm 之间的硅尖。^[3]

b 腐蚀掉硅尖上的氧化帽以后, 在 950℃下干氧化 2.5~ 5 个小时, 再次在 BHF 中去除干氧层,

视尖部锐化的程度, 根据要求反复数次。Marcus 采用这种方式得到了曲率半径小于 1nm 的硅尖阵列。^[4]

2.2 各向同性湿法刻蚀

该法主要是利用腐蚀液对硅的不同晶面具有相同的腐蚀速率, 在掩蔽膜的保护下将硅片腐蚀成尖。目前各向同性腐蚀液广泛采用 HF—HNO₃—H₂O 腐蚀系统。其反应原理为



其中 H₂SiF₆ 为可溶性络合物, 可通过搅拌远离硅片。各向同性湿法刻蚀可以省去氧化削尖的过程, 一步到位。当然也可根据要求的曲率半径进行氧化削尖。在工艺步骤上与各向异性湿法刻蚀的类似, 只是所选择的腐蚀液不同而已。目前常用的腐蚀液有 HF: HNO₃: CH₃COOH, 和 HF: HNO₃: H₂O。实验表明各向同性湿法刻蚀中影响均匀性的因素主要有衬底的晶向及光刻的均匀性。采用不同的硅衬底腐蚀得到的硅尖端曲率半径有差别。可能是晶面的腐蚀速率差异所致。在两种腐蚀液中 < 111> 和 < 100> 硅衬底腐蚀速率分别(实验值)为: 腐蚀液为 HF: HNO₃: CH₃COOH = 2: 15: 5 时 < 100> 面的腐蚀速率是 1.48μm/min, < 111> 面的腐蚀速率是 1.31μm/min; 腐蚀液为 HF: HNO₃: H₂O = 1.5: 15: 5 时, < 100> 面的腐蚀速率是 1.53μm/min, < 111> 面是 1.31μm/min。腐蚀温度为 25℃。图 1 为工艺流程图。

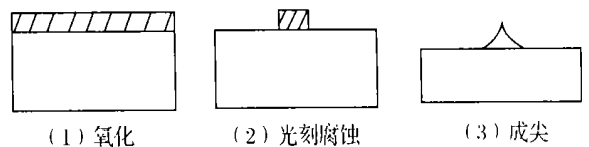
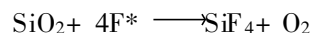


图 1 工艺流程图

2.3 反应离子刻蚀

在反应离子刻蚀过程中, 惰性气体在高频或直流电场中受到激发并分解, 如氟里昂气体 CF₄ 分解形成 F*, 然后与被腐蚀的材料起反应形成挥发性物质(如 SiF₄)再由抽气泵排出去。用化学反应式表示为:



工艺步骤上和前面的各向异性湿法腐蚀大体一致, 只是在反应离子刻蚀中由于既有化学反应又有物理的过程, 故纵向反应速率和横向反应速率的选

择很重要,如果横向反应速率大了,则刻蚀出的硅尖原坯高度不够,将影响纵横比,而且氧化腐蚀后制备出的硅尖的曲率也不理想。

反应离子刻蚀硅常用 F 基气体 CF_4 和 SF_6 或在两者中加入 O_2 也可采用 XeF_2 , 目前国内无法提供 XeF_2 故前两种较常用。 CF_4 和 SF_6 化学性质相似,但如果用 CF_4 作刻蚀气体, F 自由基的反应易于产生氟碳薄膜, 当它形成在被刻蚀材料的表面上时会妨碍刻蚀的继续进行; 而 SF_6 提供的 F 基多, 且无腐蚀性, 无毒性, 故一般较常用。电子十三所和中科院长春物理研究所, 中科院长春光学精密机械研究所等都成功制得硅尖。^[5,6] 其中中科院长春物理研究所用 SF_6 和 O_2 的混合气体在压强为 13Pa 功率为 100W, 频率为 13.56MHz 的条件下得到曲率半径为 10~20nm 的硅尖。

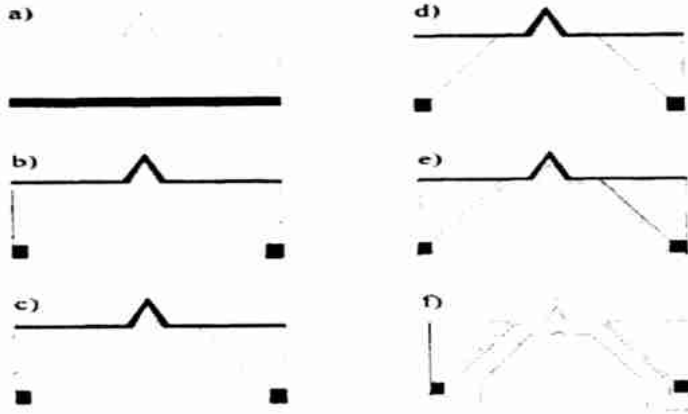


图 2 异性湿法刻蚀结合反应离子刻蚀工艺流程图

瑞士的 university of Neuchatel 和 Centre Suisse d' Electronique et de Microtechnique SA 用这种方法制得曲率半径小于 6nm 的, 锥角为 36 度的铂尖。^[7]

② 反应离子法刻蚀结合各向同性湿法刻蚀工艺步骤上先干法刻蚀出垂直的硅柱, 然后用各向同性腐蚀法制备出硅尖。工艺过程简要图示如图 3。

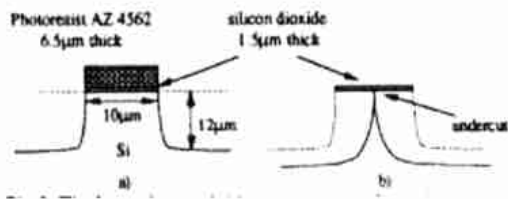


图 3 反应离子法刻蚀结合各向同性湿法刻蚀流程图

2.4 干法腐蚀结合湿法腐蚀

实验发现干法腐蚀虽然可以比湿法腐蚀得到更加尖锐的硅尖, 但是两者结合有更好的效果。

① 各向异性湿法刻蚀结合反应离子刻蚀, 这种方法主要是在硅尖的基础上来制备可重复的有相同纵横比和曲率半径的金属尖。首先用各向异性湿法刻蚀的工艺步骤来进行初步腐蚀, 直到硅尖上的氧化帽脱落为止, 如果腐蚀过度对硅尖的形状或曲率半径并不要紧, 只是硅尖的高度会急剧下降。接着去掉硅尖上残余的二氧化硅, 再在硅片两端用 LPCVD 沉积薄的氮化硅, 硅尖那部分的氮化硅用胶保护; 另一端光刻, 再用干法反向刻蚀硅, 最后用 KOH 液腐蚀掉氮化硅尖下的残余硅于是就可得到硅尖。再通过溅射得到金属尖。工艺流程如图 2。

瑞士的 Institute of Microtechnology, University of Neuchatel 成功制备了高度为 10µm 曲率半径为 20nm 的硅尖。^[8]

2.5 反向刻蚀结合静电键合

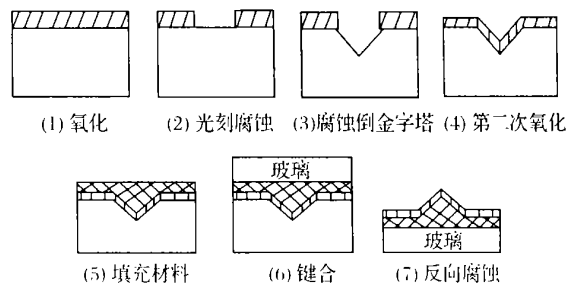


图 4 反向刻蚀结合静电键合

这种制备硅尖的方法主要还是利用了各向异性

腐蚀技术。其工艺过程是利用各向异性刻蚀法腐蚀出倒金字塔形, 然后清洗硅片, 并用 HF 缓冲液腐蚀掉 SiO_2 , 再进行第二次氧化, 用溅射或蒸发或 CVD 工艺将多晶硅或 Mo 和 W 等材料填满反向金字塔后, 将其与玻片静电键合, 然后反向腐蚀掉硅。工艺流程图如图 4 所示。

3 硅尖的应用

3.1 硅尖在真空微电子器件中的应用

真空微电子器件是仿真空电子器件所制成的微米或亚微米尺寸的一种新型的电子器件。基本工作原理是冷阴极场发射, 从而避免了温度、辐射、静电等对器件性能的影响, 且工作速度比固态器件快得多。电子要从固态阴极发射出去, 阴极表面场强须大等于 $2 \times 10^7 \text{ v/cm}$, 由于大多数绝缘材料击穿场强大多低于此数值, 故目前都采用尖端阴极。场致发射微尖阵列是真空微电子器件研究和应用的基础。它作为真空微电子学应用的电子源已成功用于制作三端放大器、场发射显示器件等真空微电子器件中。在各种各样的场致发射微尖阵列制备方法中, 硅尖用来作为场致发射微尖备受青睐。主要其有两大显著的优点: 1、能用现代 IC 工艺来制备, 工艺流程简单, 可行。2、硅尖曲率半径很容易削尖到纳米量级。虽然硅场致发射阵列的高功函数, 低传导率以及稳定性差是其主要的缺点, 但这些可以通过在其表面上覆盖别的材料来弥补其发射效率和稳定性。这些材料可以是金属、金刚石、TiN、C-BN 等。也可通过硅尖做模得到金属尖或别的材料的微尖。故硅尖在真空微电子器件中的应用广泛。

3.2 硅尖在原子力显微镜中的应用

AFM 刚开始应用时, 针尖是强微型的金刚石颗粒用手工艰难的粘在悬臂上, 这种方法制备的针尖形状完全取决于金刚石颗粒的形状, 无法精确控制。而对于 AFM 来说要达到原子的分辨率, 针尖是影响最大的部件之一, 理想的针尖的顶端应该是单个原子。1990 年 Quate 研究小组利用微加工技术制造了与硅尖一体化的 AFM 悬臂梁, 硅尖在原子力显微镜上的应用使得 AFM 的制作规模化和标准化。^[9]

3.3 硅尖在微机械隧道传感器中的应用

电子隧道传感器是基于隧道效应的传感器, 它的原理是当一个隧道硅尖和弹性薄膜上两电极接触

达 1nm 时, 就会产生隧道电流。通过对保持隧道电流恒定的偏置电压或直接对隧道电流的检测, 来间接得到所要测量的物理量。显而易见, 硅尖的制备是传感器的关键技术。由于隧道效应解决了传统传感器因为尺寸减小而带来的灵敏度降低的问题, 故获得了广泛的关注。进行微机械隧道传感器早期研究工作的集中在美国喷气推进实验室(JPL), 后来扩展到斯坦福大学、加州大学洛杉矶分校、东北大学、密西根大学、休斯研究所、海空战事中心、Eaton 公司等高校和研究机构。他们业已研制出多种微机械电子隧道传感器, 包括红外探测器、加速度计、磁强计、压力传感器、地震仪等。另外康乃尔大学的 Mac-Donald 等人致力于微机械电子隧道执行器的研究。他们的最终目的是研制存储容量高达太比特(Tbit)级的微型存储器。日本东京大学利用和集成电路工艺兼容的表面微机械加工技术研制表面微机械电子隧道传感器。已研制出一个集成的横向隧道单元。^[10]

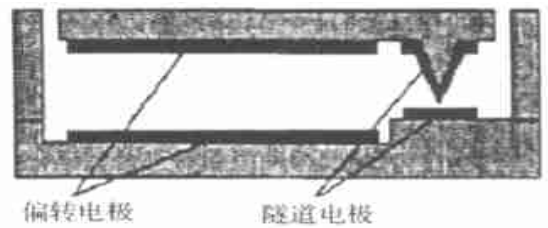


图5 微机械电子隧道加速度计的结构图

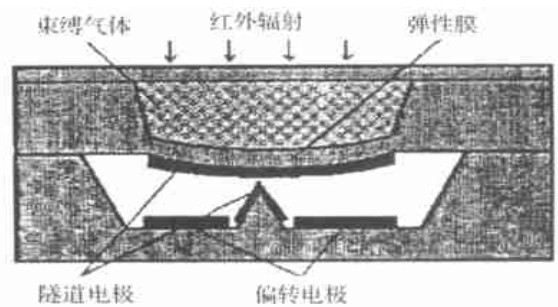


图6 微机械电子隧道红外探测器

4 结论

在微尖的研制过程中, 微尖的制备方法和材料都在不断的改进中。采用硅制备微尖, 由于硅材料本身的材料特性以及微加工工艺的日益成熟, 使得硅尖与其他的材料制备的微尖相比更有竞争力。硅尖的应用也日趋广泛。硅尖制备方法与现代 IC 工

艺的兼容使得在制作集成 MEMS 器件成为可能。可以预想,随着其它相关科学技术的进步以及硅尖制备的改进完善,硅尖的应用将也会得到新的开发。

参考文献:

- [1] R. L. Kubena etc A new tunneling- based sensor for inertial rotation rate measurements Sensors and Actuators 2000.
- [2] C. A. Spindt et al, J. Appl. Phys. 1976, 47: 5248.
- [3] 黄仲平、蔡勇等. 真空微电子器件中的场发射硅尖阵列制作研究. 电子器件, 1994, 7.
- [4] Ravl. Marcus and liu: Oxidation sharpening of silicon tips. P. 1991, 6: 2723.
- [5] 李立杰. 隧道微硅尖的制作技术. 半导体情报, 1999, 6.
- [6] 王维彪等. 干法刻蚀和湿法刻蚀制备硅微尖的比较.

发光学报, 1998, 9.

- [7] C. Bcuret, Ph. Niedermann, U. Staufer and N. F. de Rooij Fabrication of metallic probes by a new technology based on double molding Microelectronic Engineering 1998, 41~42.
- [8] R. A. Buser, J. Brugger, C. Linder and N. F. de Rooij Micromachined silicon cantilevers and tips for bidirectional force microscopy IEEE.
- [9] T. R. Albrecht, Ph. D. thesis, Stanford University, USA, 1989, 6.
- [10] 杨拥军. 微机械电子隧道传感器研究进展. 半导体情报, 1997, 4.

作者简介:

王艳华 女, (1976—), 参与科研项目: ①福建省自然科学基金:“微机械隧道陀螺仪样机的研制”; ②福建省科技计划重点项目:“微机械隧道陀螺仪及其产业化的研究”。

综合信息

NEC 开发超微细三维立体结构毫微米新技术

最近, NEC 在世界上首次开发迄今尚未达到的 100nm 以下的三维立体结构新技术。

在制作超微细立体结构的技术研究开发中, 在构成体(硅片)加工尺寸变小的同时, 从二维加工向三维加工过渡的技术也在向前发展。此制作技术期待在各领域应用, 并也在探索开拓新领域。而现在在此微小立体构造的制作方法中, 已达实用化的是: 采用激光的光造形法和采用硅半导体工艺的制法。但

前者的缺点是: 达不到 nm 级精度; 而后者制作工艺又太繁杂。

本次新开发的制作方法是: 靠计算机控制的电磁场形成的偏转按 nm 级精度立体扫描原料气体而实现聚焦至 10nm 程度的镱聚焦离子束。当采用此技术时, 根据聚焦离子束引起的表面反应, 由原料气体决定的材料构成, 靠三维 CAD 可制作由计算机控制的 100nm 以下超微细立体结构。 (嘉明)

采用纳料材料的新超微细加工技术

日本日立公司开发了一种不采用光而可进行纳米级超微细加工新技术。

该新技术是: 利用称谓自保共聚物 (bLock-Copolymer) 的纳米材料自然形成超微细结构。

该技术可实现薄膜化。且仅用热退火而形成纳米级超微细点(dot)图形。当将此图形腐蚀(RIE: Reactive Ion Etching), 便可将超微细图形复印在硅

衬底上。

采用此方法, 则不需要使用高价的曝光装置, 而可简单地在硅衬底、玻璃衬底上、金属薄膜上等形成 15~20nm 任意直径大小的整齐的孔。

并期待此项新技术应用于硬盘存储媒体、单电子元器件等。 (嘉明)