

学校编码：10384

分类号：

密级

学号：9825021

UDC：

厦门大学理学硕士学位论文

**约束刻蚀剂层技术用于
砷化镓三维规整细微图形的复制加工**

黄海苟

指导教师：田昭武 教授

申请学位：硕士

专业名称：物理化学

论文提交日期：2001.5

论文答辩日期：2001.6

学位授予单位：厦门大学

答辩委员会主席：林昌健 教授

评阅人：林昌健 教授

苏方腾 教授

厦门大学化学系

2001年6月

**Three-dimensional Microfabrication on GaAs by Using
Regular Patterns Molds by the Confined Etchant Layer Technique**

A Thesis Submitted for Degree of Master of Science

By
Hai-Gou Huang

Director by
Professor **Zhao-Wu Tian**

June 2001

Department of Chemistry , Xiamen University

献给敬爱的父母

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

中文摘要.....	
英文摘要.....	
第一章 绪论	1
§ 1.1 微系统简介.....	1
§ 1.2 电化学在微系统中的应用.....	3
§ 1.3 约束刻蚀剂层技术简介.....	13
§ 1.4 本论文工作的目的和设想.....	15
参考文献	19
第二章 实验	22
§ 2.1 试剂、溶液、半导体材料及靶材.....	22
§ 2.2 电极的制备和处理.....	23
§ 2.3 实验装置.....	24
§ 2.4 超精密电化学微加工驱动系统.....	24
§ 2.5 镀膜技术--射频溅射.....	26
§ 2.6 原子力显微镜技术.....	28
参考文献.....	29
第三章 电化学模板电极的制备	38
§ 3.1 电化学模板的特点.....	38
§ 3.2 Si 模板的导电镀层.....	39
§ 3.3 Si 模板引线的制作.....	39
§ 3.4 电极的包封.....	39
§ 3.5 电化学模板的性能测试.....	39
参考文献.....	40

第四章 用规则模板对半导体 GaAs 的加工刻蚀	44
§ 4.1 利用 CELT 刻蚀 GaAs 的化学体系.....	44
§ 4.2 齿状模板对 GaAs 的加工刻蚀.....	47
§ 4.3 金字塔状模板对 GaAs 的加工刻蚀.....	49
§ 4.4 正六边形模板对 GaAs 的加工复制.....	50
§ 4.5 本章小结.....	50
参考文献	51
第五章 约束刻蚀剂层技术用作抛光平整的初步研究	60
§ 5.1 现有的抛光技术.....	60
§ 5.2 CELT 技术用作抛光手段.....	60
§ 5.3 对 GaAs 表面的抛光平整的初步结果.....	61
参考文献.....	62
作者硕士期间发表和交流的论文	66
致谢	67

约束刻蚀剂层技术用于砷化镓三维 规整微结构图形的复制加工

中文摘要

微/纳米科学技术作为二十一世纪的关键高新技术之一,将导致人类认识和改造世界能力的重大突破。而具有强烈交叉学科色彩的微系统(或微机电系统, MEMS)可能迅速崛起和蓬勃发展,成为微/纳米科技中的核心之一。为充分发挥微系统的功能和用途,需要制备较为复杂和高性能的微结构,因此必须发展和建立新型的加工技术。适宜于微系统的新型的加工技术应能满足如下三方面的要求:(1)能够加工复制出真正的超微复杂三维微加工图形或器件;(2)可批量生产;(3)达到微/纳米尺寸。

早在 1992 年,田昭武院士等就提出了约束刻蚀剂层技术(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,可用于三维超微(纳米)图形复制加工的新型技术,原则上它能同时满足上述三方面的要求,即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。近十年来,我们实验小组不仅对 CELT 的相关理论问题进行了进一步探讨,并根据此原理对一些简单以及较为复杂的三维结构进行了加工刻蚀实验,表明 CELT 用于三维微结构加工刻蚀是可行的。但是该微结构是任意的,用规整模板复制加工更能体现 CELT 技术的优势。本论文基于此开展了下面的一些研究工作:

一、化学模板电极的制备

设计出微齿轮状、金字塔状等规整微图形,通过合作单位利用体硅工艺制成硅材料的模板。

通过射频溅射技术在 Si 基底模板上镀大约几百个纳米导电层(在镀 Pt 或

Au 之前,先镀几个纳米厚的 Cr 或 Ti 以增加镀层的牢固性)。实验发现,在以 Br_2 作刻蚀剂的电化学刻蚀体系中,Au 镀层易被腐蚀破坏,而且会沉积到工件表面;所以在实验中,我们均采用 Pt 镀层。

通过射频溅射镀 Pt 膜的方法,让 Pt 膜作为连线,使棒与模板表面导通。在溅射镀膜时,模板的放置试用了两种方式:一种是模板表面与靶材表面平行,另一种是模板表面与靶材表面垂直。实验表明,后一种方式效果最好,既能使连接棒与模板表面导通,又不使模板表面的导电层沉积过厚。

采用恒电流方法,以模板作为工作电极,测试在不同电流密度下模板的使用寿命。结果发现,在电流密度小于 $1.0 \times 10^{-2} \text{A}/\text{cm}^2$ 时,模板可以进行 20 次以上刻蚀实验;电流密度远大于 $1.0 \times 10^{-2} \text{A}/\text{cm}^2$ 时,模板表面的镀层 Pt,1~2 次实验后就脱落。

通过逐渐优化制作过程,摸索出一条较为成熟电化学模板的制作工艺。

二. 用规则模板对半导体 GaAs 的加工刻蚀

1. 齿状模板对 GaAs 的加工刻蚀

用同一模板在 GaAs 表面刻蚀出的两个图形,被刻蚀出的是模板的负像。其上的十字状结构及中间的齿状微结构都非常相似。说明 CELT 技术可以进行批量复制。样品 GaAs 表面的九条凹槽与模板图形互补,实现了模板立体微结构图形的复制。

2. 金字塔状阵列模板对 GaAs 的加工刻蚀

GaAs 样品表面被刻蚀出一规整微孔组成的阵列。微孔深度在 $1.6\sim 1.8 \mu\text{m}$ 之间。两相邻微孔最低点间的距离为 $14.9 \mu\text{m}$,与模板上两相邻“金字塔”状锥体最高点间的距离 $15.4 \mu\text{m}$ 基本吻合。通过比较计算得到实验加工精度大约在 $1 \mu\text{m}$ 左右。同时分析了样品表面图形的形状与原模板的负像相比发生了变化(即由方锥孔变为圆锥孔)的原因。

三.CELT 技术用于抛光刻蚀

以抛光微圆盘电极作模板对粗糙的 GaAs 表面进行平整,获得了表面粗糙度更小的平整表面,显示了 CELT 技术作为一种平面抛光手段的潜力。

关键词：

微系统 约束刻蚀剂层技术 三维微加工 电化学

厦门大学博士论文摘要库

Three-dimensional Microfabrication on GaAs by Using Regular Pattern Molds by the Confined Etchant Layer Technique

ABSTRACT

Micro- and Nanometer science and technology, which will lead to a great breakthrough in understanding and transforming the world is considered to be a key Hi-tech in 21st century. The microsystem or microelectromechanical systems (MEMS), as an interdisciplinary field, will be a core of micro- and nanometer science and technology. In order to exert the potential of MEMS, a new micromachining method that is capable of generating complex and high performance microstructures must be further developed. The method that is suitable for microfabrication should meet the following three requirements: (1) capable of replication of real complex ultramicro-patterns and units; (2) capable of mass product; (3) producing units in the micro/nano-meter scale.

The Confined Etchant Layer Technique (CELT) as a new approach of electrochemical three-dimensional micromachining was proposed by Prof. Zhao-Wu Tian in 1992. This method is distance sensitive and controls the quantity of survival (in comparison with the current micromachining techniques, which control the quantity of removal), which makes the replication of ultramicro three dimensional patterns possible. In the recent ten years, the further analysis on the CELT theory was done and microfabrication experiments were performed with simple micro-disk electrode and spherical platinum electrode, the results show the method is feasible in fabricating three-dimensional micro-pattern. However, in previous study, the selection of the micro-pattern was arbitrary. Three-dimensional microfabrication

using regular pattern mold will outstand the advantage of CELT. The results of present work are described as followed:

1. Preparation of electrochemical molds

Molds with regular microstructures were fabricated by bulk silicon etching technique on silicon wafers. As the electrochemical mold must have excellent conductance, a Cr or Ti film with thickness of several nanometers was sputtered as adhesion layer before a Pt film with thickness of several hundreds nanometer was deposited on the mold surface. The conductive connector between the mold surface and the lead was also a sputtered Pt film along the side of the silicon after the mold was fixed at the tip of a metal stick.

In order to test the lifetime of the electrochemical mold, the etching process was performed using it as the working electrode at different constant currents. It was found that the electrochemical mold could be used for more than 20 times when the current density i is lower than $1.0 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$; However, when the current density was much higher than $1.0 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$, the sputtered Pt film would be fallen off only after 1-2 experiments.

2. Fabrication of GaAs with regular patterns molds

Two etched patterns resembled each other were obtained with the same gear-like mold. The etched pattern has nine slots and eight protruding lines, compared with the mold, it is almost the negative copy of the mold.

The etched microhole arrays were obtained on a GaAs surface. The depth of the holes varies from $1.6 \mu\text{m}$ to $1.8 \mu\text{m}$. The distance between the bottom point of the two nearest holes is $14.9 \mu\text{m}$ which is in agreement with that of $15.4 \mu\text{m}$ between the highest point of two adjacent pyramids. The precision of the etching in this experiment was $\text{ca.} 1 \mu\text{m}$. The reason for the transformation of the shape from pyramid for mold to cone for the workpiece was discussed.

3. Polishing surface of semiconductors with CELT

The experiments were performed on a rough surface of GaAs by using a polished micro-disk electrode as the electrochemical mold. A surface with roughness of 3.536nm was obtained. It shows that CELT is a promising method for polishing surface.

Key words:

Microsystem or Microelectromechanical Systems (MEMS), Confined Etchant Layer Technique (CELT), Three-dimensional Microfabrication, Electrochemistry

第一章 绪论

§ 1.1 微系统简介

微系统 (Microsystem , 欧洲惯用词) 也称为微机电系统 (Micro Electromechanical System , 简称MEMS , 美国惯用词)^[1,2] , 泛指体积微小、可批量制作 , 集微型机构、微型传感器、微型执行器以及信号处理和电路、直至接口、通讯和电源等于一体 , 具有多种功能的系统。近年来配置有微光学部件的微型光机电系统 (MOEMS)^[3,4] 和微型生化分析系统^[5,6]迅速发展为该领域的新热点 , 在微系统这一新兴领域中所产生的新名词也不断出现 , 微系统逐渐被认为是较好地归纳和代表种类繁多的各系列产品的统称。在尺度上 , 按照微机械的习惯划分 , 1 毫米 ~ 10毫米范围的称微小型 (Mini-) , 在1微米 ~ 1毫米范围的称微型 (Micro-) , 在1纳米 ~ 1微米范围的称纳米 (Nano-) 机械。除了一些特别复杂的微系统 (如微型卫星、微型飞机、微型仪器和微型机器人等) , 微系统的尺度基本上也在上述范围内 , 但由于其功能更多 , 部件更复杂而不便进行类似的进一步细分。

微系统一般可分成几个独立的功能单元 , 其输入是物理或化学信息 , 通过合适的传感器转换为电 (光) 信号 , 经过信号处理 (模拟和/或数字) 后 , 通过执行器与外界作用。每一个微系统还可采用数字或模拟信号 (电、光、磁等等物理量) 与其它微系统进行通讯。如果把集成电路芯片视为可接收、处理和发送信息的控制器官--大脑 , 微系统则是包含有大脑、五官以及四肢的复杂综合体。大规模集成电路的实质 , 是对电子信号进行通断控制。微系统将为电子系统提供通向外部世界所需的窗口 , 使它们可以感受并控制运动、光、声、热及化学 (生物) 物质的传输。二者相比之下 , 微系统的功能发生了本质性的飞跃 , 并且它的多样性也是微电子芯片所根本无法比拟的。

微系统的目标不但在于通过微型化、集成化使数以百万计的微小型零部件能够批量制造而大大降低成本，并具有节材、节能、小惯性、易控制、高速度、高信息密度、高功能密度、高互联密度等特点，更重要的还在于制备各类具有不同新功能的微系统，可以完成大尺寸系统所不能完成的任务，从而发现和解决新的科学问题，开辟新的技术领域和产业。例如：可以夹起一个红血球的尖端直径为 $5\ \mu\text{m}$ 的微型镊子，能开动的 $3\ \text{mm}$ 大小的汽车和 $2\ \text{cm}$ 大小的飞机以及在磁场中飞行的机器蝴蝶，通过多变量协调控制能进入人体血管进行诊治工作的微型机器人。正像抗菌素、核能以及微电子技术的出现和应用所产生的巨大影响一样，二十一世纪的微系统将不仅在技术领域中构成了重大挑战，也在科学领域中带来许多全新的问题。

微系统技术是在微电子工艺的基础上发展起来的、多学科交叉的纳米科技前沿领域，涉及电子、机械、材料、物理学、化学以及生物医学等多种工程技术和科学。它的基本技术包括：设计技术、材料选择（如构造材料和功能材料）、微细加工（如具有高深宽比、多层或三维微结构加工）、微传感器（速度、压力、流量、温度、湿度、pH值、气体、离子浓度和化学成分等）、微执行器（微阀、微泵、微开关和微电机）、微能源、微系统控制和集成、微装配（如键合和封装）等关键技术。它的基础研究基本上涵盖了纳米科技所面临的主要问题，随着研究对象的尺寸减小，需要深入探讨和认知在微米/纳米尺度下的微动力学、微流体力学、微热力学、微摩擦学、微光学、微结构和表面物理效应及化学过程等，这些研究必然将促进许多相关基础学科的发展。

意大利科学家A. Volta 于1799年发明了第一个化学电源即“伏打电堆”而开创了电化学领域，并为人们认知和改造客观世界做出了巨大的贡献。在过去的整整二百年里，电化学作为物理化学的一个重要分支学科，在能源、材料、环境等领域中发挥了重要的作用。在二十一世纪电化学工作者只有在科研前沿努力进取和主动开拓新方向，并注重将各个科学领域的新成就不断地引进电化学里，方可使这一古老学科继续充满活力。微系统的出现和即将到来的迅猛发展给电化学赋予了新的使命，必将促进电化学及其相关科学技术的发展。以下简要讨论电化学在微系统中的应用。有关约束刻蚀剂层技术的内容将在§ 1.3节中作详细介绍。

§ 1.2 电化学在微系统中的应用

§ 1.2.1 半导体芯片上电沉积Cu 布线工艺

半导体芯片是微系统的核心部件，具有强大功能而尺寸又小的微芯片是人们追求的目标。自从六十年代集成电路问世到1998年以前，半导体芯片上的连线均采用Al膜。但随着集成度的不断提高，线宽也变得越来越窄，从当初的几微米发展到亚微米，继而发展到 $0.35\mu\text{m}$ ^[7]。由于铝的导电率比较小，这个线宽已达到了其极限。用Cu代替Al布线，可使电阻率降低45%，同时也使线间电容降低，增强了整个系统的可靠性。1997年IBM公司用电沉积Cu代替Al作为连线制作新一代微芯片。1998年线宽为 $0.25\mu\text{m}$ 的Pentium III 微处理器正式投入大规模生产。1999年用电沉积Cu工艺制作的CPU的线宽已达 $0.18\mu\text{m}$ ，Pentium III 微处理器的主频达到了700 MHz。现在内装Pentium IV 微处理器（频率达1.3GHz）的计算机已经面市。

Cu布线工艺的关键是如何在十分狭窄的沟道（Damascene）中电沉积Cu而避免空洞（Void）及缝隙（Seam）等缺陷的生成。IBM公司的研究人员经过近十年的研究，通过在电解液中加入合适的添加剂，使电镀时Cu膜从沟道的底部逐渐向上生长^[8]，解决了这一难题。这也说明了发展相关电化学工艺和从事有关基础研究的重要性。

§ 1.2.2 LIGA 技术

用常规的半导体工艺只能制作简单的、深宽比（Aspect ratio）很小的立体图形（图1.2.1）。在微系统制作工艺中，却十分需要加工具有较高深宽比的器件。德国科学卡尔斯鲁厄核研究所的科学家巧妙地把X射线同步辐射掩膜刻蚀和电化学铸模结合在一起，于八十年代末发明了LIGA（Lithografie Galvanoformung Abformung）技术^[9]。该技术可制作出尺寸为 $10\mu\text{m}$ 、深宽比达50：1的微器件，并实现对塑料、陶瓷等材料的微细加工。其原理如图1.2.2所示。图1.2.3是利用LIGA技术制作的一个微器件示意图。由于LIGA技术需要昂贵的同步X射线源，其推广应用受到了较大的限制。近几年，人们把近紫外光刻扩展应用到厚层光刻胶，发展了分辨率为微米级的准LIGA工艺。准LIGA工艺可以制作镍、铜、金、银、铁镍合金等金属结构。还可用牺牲层释放金属结构，制作可动部件，并且可

进行多层套刻，制作较复杂的结构。利用准LIGA工艺已制作出微金属齿轮、微电机、微加速度计和微陀螺等^[10]。如何在具有很高的深宽比的厚层光刻胶的图形内实现高质量的电铸则是迄今尚未得到很好解决的一个重要问题。

§1.2.3 扫描电化学显微镜逐点加工

扫描电化学显微镜(Scanning Electrochemical Microscopy 简称 SECM)的出现为人们提供了一种观察金属、半导体及绝缘体的方法^[11-13]，更主要的是其化学敏感性可用于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^[14-20]。另一方面，利用SECM电极也可对不同的表面进行刻蚀^[21-25]、沉积^[26-27]或化学修饰^[28-29]，是一套极有发展前途的方法。但它与利用SPM针尖进行微加工一样，加工过程是通过逐点刻划方式进行的，所需时间较长，不能用于批量的生产过程，而且其加工分辨率受到针尖尺寸及针尖与电极基底之间距离的影响，在高速扫描时其最好的加工分辨率为0.3微米。

§1.2.4 EFAB技术

EFAB 是 Electrochemical Fabrication 的简称，是美国南加州大学信息科学研究所Adam Cohen教授研究组在1999年刚发布的、采用电化学方法制作三维多层微结构的技术^[30-32]。EFAB的基本原理是：先用3D CAD软件将要加工的图形分解成一系列实用于制作成光刻模板的二维图形，然后由此制成一种特殊的由金属阳极和绝缘材料组成的一系列模具(Instant Mask)，接下来在电解槽中将所需金属以及牺牲层金属按照模具的图形一层层分别电沉积出来，最后将牺牲层金属溶解以后就得到所要材料的图形(如图1.2.4所示)。图1.2.5是用EFAB技术制作的一个12层的镍微链，总高度约为96 μm 。虽然EFAB技术还在发展之中，但由于其潜在的应用价值，“EFAB”已被南加州大学注册了商标。这一新方法的成功推广应用将吸引更多的电化学工作者投身于微系统的科研之中。

§1.2.5 Schuster 电化学微加工方法

Schuster 等最近在《科学》杂志上报道了另一种用电化学手段进行微加工的方法^[33]。它的基本原理是：在浸入电解质溶液的工件和工具电极之间加一超短电位脉冲，当电极和工件之间的距离足够近时，由于工具电极与其正下方的工件之

间的溶液电阻大大小于与工件其它地方的电阻,造成工件表面双电层的充电时间常数的局部差异,使得充电时间常数小的工件表面的电极电位在很短的脉冲时间内大大高于其它部位的电位。这样,电化学刻蚀反应就被约束在与工具电极距离最近的工件表面。刻蚀精度可达亚微米级。

图 1.2.6 是其原理图 (A) 和实验装置示意图 (B)。其中包括了压电陶瓷微定位系统、双恒电位仪和超短脉冲发生器。它的脉冲为非对称脉冲,脉冲间歇比一般为 1:10。脉冲宽度仅为几十个纳秒。30 纳秒的脉冲宽度可使刻蚀精度达到 1 微米。图 1.2.7 是用该方法在金属 Cu 上加工出的两个微结构。所加脉冲宽度为 50ns,电压值为 1.6V,工具电极为 $10\ \mu\text{m}$ 的 Pt 丝,电解液由 0.01 M HClO₄ 和 0.1 M CuSO₄ 的水溶液组成。工具电极首先垂直刻下去,然后再象铣刀那样水平移动刻蚀。图 1.1.7 (A) 中间小长方体的尺寸为 $5\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$;图 1.1.7 (B) 中的舌状结构厚度为 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

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.

厦门大学博硕士论文摘要库