

Bubble 结构牺牲层腐蚀的一种改进模型*

吴昌聚 马慧莲[†] 金仲和 王跃林

(浙江大学信息与电子工程系, 杭州 310027)

摘要: 以往的牺牲层腐蚀模型把扩散系数看作是常数,然而,实验结果和以往模型的计算结果在腐蚀开始一段较短的时间内吻合较好,但随着腐蚀时间的变长两者的差异越来越明显.为了解释这一现象并使模型能够较好地预测腐蚀过程,提出了腐蚀模型应该考虑氢氟酸扩散系数是浓度的函数,并在此基础上得到了改进模型.在改进模型中,浓度的下降会引起扩散系数的增大,这部分补偿了腐蚀前端浓度的下降.另外在改进模型中,扩散系数还是温度的函数.实验表明,改进模型与实验结果吻合地较好.这些结果不仅为对牺牲层腐蚀机理的理解提供新的证据,而且也为溶液在 bubble 结构里面的扩散提供新的证据.文中所观察到的这些现象也适合于其他类型的牺牲层腐蚀,条件是其腐蚀过程是受扩散限制的.

关键词: MEMS; 牺牲层腐蚀; 腐蚀速率常数; 扩散系数

EEACC: 2520; 2575F

中图分类号: TN304. 12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)01-0183-05

1 前言

在 NEMS/MEMS 表面加工工艺中,牺牲层腐蚀技术得到广泛应用^[1].牺牲层腐蚀技术是指选择性地腐蚀去掉结构层下面的一层材料,即牺牲层材料,从而形成悬空结构^[2].由于过腐蚀对多晶硅结构层有损害作用^[3],所以精确预测腐蚀过程不但能够改善 MEMS 器件的性能而且能提高加工效率. Eaton^[4,5]曾对复杂结构牺牲层腐蚀模型进行过系统研究,但在他所提出的模型中扩散系数被认为是常数. Monk^[3]指出扩散系数会随着浓度的变化而变化,但为了研究方便起见,在计算时他也认为扩散系数是常数.而实际上,扩散系数不仅是浓度的函数,还是温度的函数.尽管许多化学研究人员对扩散系数进行过大量的研究,但是很少有人把它用在牺牲层 HF 释放腐蚀上.在以往牺牲层腐蚀研究时,研究人员往往用在一端开腐蚀口的直沟道结构(port)来说明问题,实际上在中间开一个腐蚀口的冒泡结构(bubble)更加常用,如当腐蚀一个体积相对较大的微结构单元,常常在上面分布很多腐蚀孔,从而达到加快腐蚀速率的目的^[6,7].对于 bubble 结构, Eaton^[5]曾经做过实验,他的实验结果和他的模型吻合较好,但是腐蚀时间只有 30min 左右.这就不能说

明腐蚀时间继续增加后他的理论和实验结果是否还会吻合得较好.

本文在研究 port 结构和 bubble 结构时运用了幂律模型,对 Eaton 模型中的扩散系数进行了改进,得到了改进模型.以 bubble 型结构为例进行大量实验,实验结果和 Eaton 模型及改进模型进行比较,当腐蚀时间较短时,改进模型和 Eaton 模型相差很小,都能和实验结果吻合;但腐蚀时间较长时,两者的偏离越来越大,改进模型和实验结果吻合程度要远远高于 Eaton 模型.此外,文中提出了一种任意温度下和任意牺牲层材料(如 SiO₂, PSG 和 Si)腐蚀速率常数的测量方法.

2 理论基础

对于直沟道牺牲层腐蚀, Liu^[8]提出了:

$$= - \frac{D}{6} \times \frac{[MW]_{SiO_2}}{SiO_2} \times \frac{\partial C}{\partial x} /_{x=0} \quad (1)$$

$$J_d = - D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{C_b - C_s}{\delta} \quad (2)$$

$$J_d = J_{HF} \quad (3)$$

式中 δ 为腐蚀长度为 x 时的腐蚀速率; D 为扩散系数; $[WM]_{SiO_2}$ 和 SiO_2 分别是 SiO₂ 的摩尔质量和密度; J_d 和 J_{HF} 分别是氢氟酸的扩散通量和反应通量;

*国家自然科学基金(批准号:60476033)和国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA404012,2005AA404240)资助项目

[†] 通信作者. Email: mahl@zju.edu.cn

2005-07-30 收到,2005-09-08 定稿

C_b 为氢氟酸的体浓度; C_s 为腐蚀前端的浓度. HF 的反应通量具有许多经验公式, 但是最通用的公式为:

$$J_{HF} = k(C_s)^n \quad (4)$$

式中 k 为反应速率常数; n 为反应阶数. Judge^[9] 提出了腐蚀速率常数和温度之间的关系:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

式中 A 是指前因子, 为常数; E_a 是活化能; R 是气体常数; T 是温度.

联立(1)~(5)式, 可得:

$$= \frac{[MW]_{SiO_2}}{6_{SiO_2}} Ae^{-E_a/RT} (C_s)^n \quad (6)$$

从(6)式可以很清楚地看到, 腐蚀速率和腐蚀温度以及腐蚀前端浓度的关系.

联立(2)~(4)式, 可得:

$$D \frac{C_b - C_s}{r} = k(C_s)^n \quad (7)$$

对于 bubble 结构, 则使用极坐标系, 于是(5)式可以改写为:

$$D \frac{C_b - C_s}{r(\ln r - \ln r_0)} = k(C_s)^n \quad (8)$$

式中 r_0 为腐蚀孔半径; r 为腐蚀长度.

从(7)和(8)式可以看出, 若扩散系数发生变化, 则腐蚀前端浓度也会发生相应的变化, 从而影响腐蚀速率. 在 Eaton 的牺牲层腐蚀模型中, 扩散系数均被认为是常数, 但根据众多化学研究人员对扩散系数的研究^[10~12], 应该考虑腐蚀液浓度、腐蚀温度对扩散系数的影响:

$$D(T) = \frac{RT^2}{334 w F^2} \times \frac{n_- + n_+}{n_- n_+} \times \left(1 - \frac{0.02 C_s}{d} \right) \quad (9)$$

式中 T 为温度; $^0_+$ 和 $^0_-$ 分别为无限稀释状态下阳离子和阴离子的电导率; n_+ 和 n_- 分别为阳离子和阴离子的化合价; F 为法拉第常数; w 为水的粘度; d 是溶液的密度.

从(9)式可以看出, 随着反应的进行, 腐蚀前端浓度下降, 从而引起扩散系数的增大, 这就部分地补偿了腐蚀前端浓度的下降. 此外, 扩散系数和温度存在二次方关系.

联立(6)~(9)式, 就可以求出腐蚀长度或者腐蚀速率和时间的关系.

3 实验

实验中所用的样品是厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 的 PSG, 对于 port, 其宽度为 $200\mu\text{m}$; 对于 bubble, 腐蚀孔半径分别为 $5, 10$ 和 $20\mu\text{m}$. 图 1 分别是 port 型和 bubble

型样品的腐蚀照片. 通过样品上标尺的读数就可以获得各个腐蚀时间下的腐蚀长度. 从(6)式可以看出, 只需要做 3 次实验就可以确定未知数 A, n 和 E_a . 3 次实验条件是: (1) 温度 298K , 浓度 24mol/L , 腐蚀速率 $7.74\mu\text{m/min}$; (2) 温度 308K , 浓度 24mol/L , 腐蚀速率 $12.4\mu\text{m/min}$; (3) 温度 298K , 浓度 11.1mol/L , 腐蚀速率 $1.25\mu\text{m/min}$. 算得这三个参数为: $E_a = 35954\text{J/mol}$, $A = 260.4\text{cm/s}$ 和 $n = 1.95$.

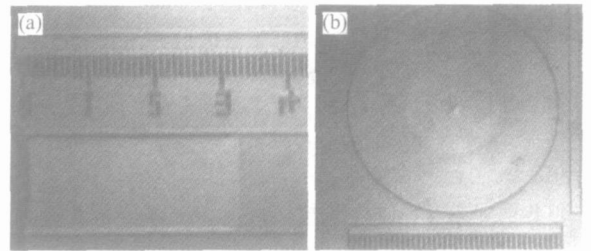


图 1 简单结构腐蚀照片 (a) Port 型; (b) Bubble 型

Fig. 1 Etching photos of simple structures (a) Port; (b) Bubble

4 结果和讨论

图 2 为不同浓度下腐蚀长度和时间的关系. 实线为改进模型, 虚线为 Eaton 模型, 符号则是实验结果. 实验温度为 297K , 腐蚀孔半径为 $5\mu\text{m}$, 氢氟酸浓度分别为 $12, 8$ 和 6mol/L . 图 3 则是前 60min 的腐蚀长度和时间的关系. 从图 2 和图 3 可以看出, 无论采用何种模型, 在同样的腐蚀时间里, 腐蚀长度随着浓度的增大而增大. 此外, 从图 3 可以看出, 在前 60min , 改进模型和 Eaton 模型相差很小, 且都和实验结果吻合得较好. 这一现象也验证了 Eaton 所提出的模型在短时间内是合理的. 当腐蚀时间较短时, 也即腐蚀长度较短时, 腐蚀前端浓度变化很小. 此外, Eaton 的实验是在室温条件下进行的, 而我们的实验也是室温条件下 (24°C). 根据(9)式, Eaton 模型和改进模型在开始的一段较短的时间内, 扩散系数的值差不多, 于是两种模型的计算结果基本一致. 腐蚀一段时间以后, 改进模型的腐蚀速率明显大于 Eaton 的模型, 如图 2 所示. 如腐蚀 $1000\mu\text{m}$, 改进模型所需时间分别为 $2141, 1432$ 和 806min . 而在前人的模型则分别是 $2701, 1857$ 和 1091min , 分别比改进模型高出 $26.2\%, 29.7\%$ 和 35.4% . 对于各种浓度, 曲线的斜率均在下降, 即腐蚀速率都随着腐蚀时间的增加而下降. 这可以从图 4 更加清楚地看到.

图 4 是不同浓度下腐蚀速率和时间的关系, 图 5 则是腐蚀前端浓度和时间的关系. 从图 4 可以看出, 对于体浓度分别为 $12, 8$ 和 6mol/L 的氢氟酸溶

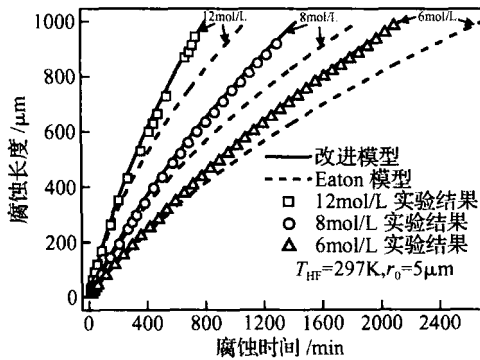


图 2 不同浓度下的腐蚀长度和时间的关系

Fig. 2 Etching length as a function of time with different concentrations

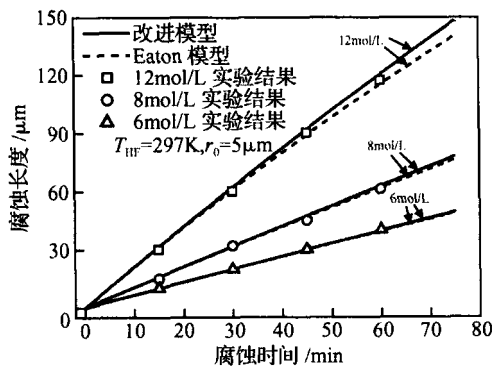


图 3 不同浓度下前 60min 的腐蚀长度和时间的关系

Fig. 3 Etching length as a function of time for initial 60min with different concentrations

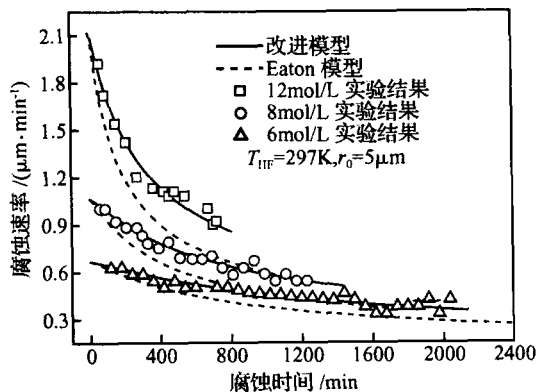


图 4 不同浓度下的腐蚀速率和时间的关系

Fig. 4 Etching rate as a function of etching time with different concentrations

液,其初始速率分别为 2.12, 1.06 和 0.67 $\mu\text{m}/\text{min}$, 对于两种不同的模型均是如此. 腐蚀了 1000 μm 后, 对于 Eaton 模型, 腐蚀速率分别下降到 0.57, 0.35 和 0.25 $\mu\text{m}/\text{min}$, 分别是初始速率的 26.9%, 33.0% 和 37.3%. 但是实验结果和改进模型均没有下降得这么明显. 对于改进模型, 则分别降到 0.86, 0.51 和

0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$, 分别是初始速率的 40.6%, 48.1% 和 52.2%. 腐蚀速率随着腐蚀时间的增加而下降是因为随着腐蚀的进行, 由于扩散限制的影响, 腐蚀前端浓度逐渐下降, 如图 5 所示. 然而, 从 (9) 式可以看出, 扩散系数随着浓度的下降而增大, 于是腐蚀剂就可以更快地扩散到腐蚀前端, 这样就减弱了扩散限制的影响, 部分补偿了腐蚀前端浓度, 使得腐蚀前端浓度下降变慢. 浓度越大, 这种补偿作用就越明显. 而在 Eaton 的模型里, 扩散系数被认为是常数, 于是扩散限制较为明显, 腐蚀前端浓度下降也就非常明显. 所以改进模型和 Eaton 模型的本质区别在于, 考虑扩散系数是否为常数直接影响到扩散限制现象对腐蚀过程的影响程度.

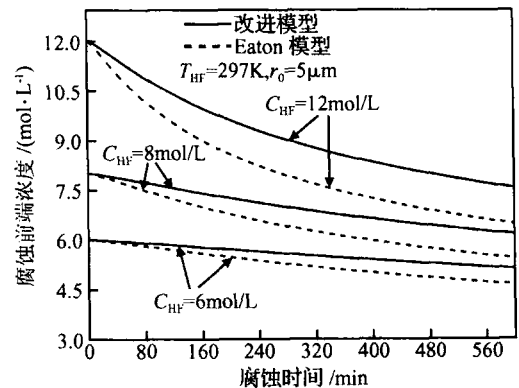


图 5 不同浓度下的腐蚀前端浓度和时间的关系

Fig. 5 Concentration of etching front as a function of etching time with different concentrations

改进模型和实验结果的最大相对误差不超过 5%, 随机误差均在零附近. 这种现象说明这些误差很有可能是由于实验误差引起的. 但是对于 Eaton 模型, 最大误差可高达 27%. 从这一点上说, 改进模型比 Eaton 模型更能准确预测腐蚀过程.

图 6 是在温度分别是 297 和 283 K 下, 腐蚀长度和时间的关系, 腐蚀液浓度为 24mol/L, 腐蚀孔半径为 5 μm . 图中圆圈和三角形分别表示在 297 K 和 283 K 条件下的实验点, 实线表示计算结果. 图 7 是腐蚀速率和时间的关系曲线.

从图 6 可以看出, 腐蚀速率随着腐蚀时间的增加而下降, 这可以从图 7 更加清楚地看到. 当温度分别为 297 和 283 K 时, 初始腐蚀速率分别为 7.37 和 3.59 $\mu\text{m}/\text{min}$, 对于两种不同的模型均是如此. 当腐蚀了 700 μm 时, 按照 Eaton 模型的计算结果, 分别降为 1.75 和 1.33 $\mu\text{m}/\text{min}$, 分别是初始速率的 23.7% 和 37%. 但对于改进模型, 腐蚀速率分别降为 2.68 和 1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$, 分别是初始速率的 36.4% 和 41.8%, 与实验结果较为吻合. 此外, 温度越高, 两种模型的差异就越大. 这可以从 (9) 式得到解释.

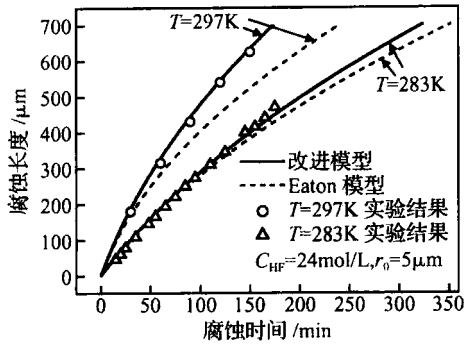


图 6 不同温度下的腐蚀长度和时间的关系
Fig. 6 Etching length as a function of time with different temperatures

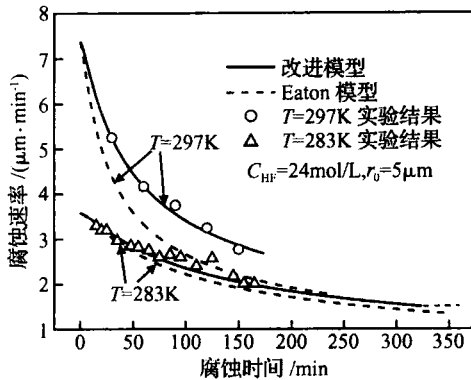


图 7 不同温度下的腐蚀速率和时间的关系
Fig. 7 Etching rate as a function of time with different temperatures

(9) 式显示扩散系数和温度存在二次关系,而在前人模型当中则被当作是常数. 腐蚀速率随着腐蚀时间的增加而下降同样是因为腐蚀前端浓度随着腐蚀的进行逐渐下降,如图 8 所示.

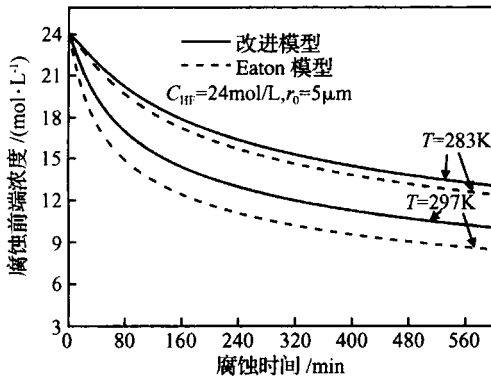


图 8 不同温度下的腐蚀前端浓度和时间的关系
Fig. 8 Concentration of etching front as a function of etching time with different temperatures

此外,图 8 显示温度越高,腐蚀前端浓度就越

低. 这是因为腐蚀速率常数和温度存在指数关系,而扩散系数和温度存在二次方关系. 尽管扩散系数随着温度的升高而增大,但同时所消耗掉的腐蚀剂速度更快. 结果,腐蚀前端浓度就下降了.

对腐蚀孔半径为 10 和 20 μm 的 bubble 也进行了实验,腐蚀长度与时间的关系和图 2 类似. 图 9 是不同腐蚀孔半径下腐蚀速率与时间的关系. 图 9 显示,一方面腐蚀速率随着腐蚀孔半径的增大而加快;另一方面,似乎腐蚀孔半径越大,两种模型的差异就

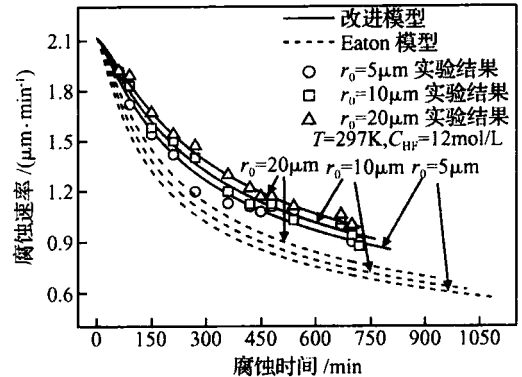


图 9 不同腐蚀孔半径下腐蚀速率和时间的关系
Fig. 9 Etching rate as a function of time with different radius of etching hole

越小. 如当腐蚀时间为 700min 时,对于腐蚀孔半径分别为 5, 10 和 20 μm ,按照改进模型的计算结果,其腐蚀速率分别为 0.907, 0.951 和 1.00 $\mu\text{m}/\text{min}$. 而按照前人模型的计算结果,其腐蚀速率分别为 0.701, 0.738 和 0.782 $\mu\text{m}/\text{min}$. 相对误差分别为 29.4%, 28.9% 和 27.8%. 这两个现象都可以通过扩散限制得到解释. 当腐蚀孔半径变大时,在相同时间里,腐蚀剂通过腐蚀孔进入到牺牲层里的量就越多. 于是扩散限制带来的影响就会减弱.

5 结论

在牺牲层腐蚀的研究中,为了研究的方便,以往研究人员往往把扩散系数都认为是常数. 然而,实验表明这种模型不能精确地预测腐蚀时间,尤其是腐蚀时间较长和实验温度偏离常温的条件下. 本文把扩散系数和腐蚀液浓度及腐蚀温度的函数关系用在牺牲层腐蚀模型中,并在此基础上得到了改进模型. 以 bubble 结构的样品为例,通过大量的实验,发现改进模型与实验结果吻合得较好. 由于扩散的机理是一样的,所以这种改进模型也适合于其他结构和其他类型的牺牲层的腐蚀,只要其腐蚀过程是受扩散限制的. 此外,本文还提出了一种任意温度下和任意牺牲层材料在腐蚀液中的腐蚀参数(包括活化能 E_a , 指前因子 A 和反应阶数 n) 的测量方法.

致谢 作者在此感谢北京大学微电子研究所以及中国科学院上海微系统与信息技术研究所,制作了实验样片.

参考文献

- [1] Teh W H ,Liang C T ,Graham M ,et al. Cross-linked PMMA as a low-dimensional dielectric sacrificial layer. *J Microelectromechan Syst* ,2003 ,12(5) :641
- [2] Xie K W ,Wang X H ,Chen J ,et al. Investigation of selectively forming porous silicon used in MEMS. *Chinese Journal of Semiconductors* ,2002 ,23(6) :668 (in Chinese) [谢克文,王晓红,陈兢,等.用于 MEMS 的选择性形成多孔硅技术的研究. *半导体学报* ,2002 ,23(6) :668]
- [3] Monk D J. Controlled structure release for silicon surface micromachining. PhD Dissertation, California University at Berkeley, Department of Chemical Engineering, 1993
- [4] Eaton W P ,Smith J H ,Jarecki R L. Release-etch modeling for complex surface micromachined structures. *Proceedings of the SPIE Micromachined Devices and Components* ,1996 ,2882:1
- [5] Eaton W P ,Jarecki R L ,Smith J H. Prediction of release-etch times for surface-micromachined structures. *International Conference on Solid State Sensors and Actuators* ,1997 ,1:249
- [6] Rabinovich V L ,Gupta R K ,Senturia S D. The effect of release-etch holes on the electromechanical behaviour of MEMS structures. *International Conference on Solid State Sensors and Actuators* ,1997 ,2:1125
- [7] Ouborg W J ,Myung N ,Nobe K ,et al. Effect of etch holes on the performance of ferromagnetic MEMS. *Electrochemical Society Proceedings* ,2002 ,27:201
- [8] Liu J ,Tai Y C ,Lee J ,et al. In situ monitoring and universal modeling of sacrificial PSG etching using hydrofluoric acid. *IEEE Proceedings of Micro Electro Mechanical Systems* ,1993:71
- [9] Judge J S. The etching of the film dielectric materials. *Proceedings of the Symposium on Etching for Pattern Definition*. Princeton, New Jersey: The Electrochemical Society, 1976:19
- [10] Reid R C ,Prausnitz J M ,Poling B E. *The properties of gases & liquids*. New York :McGraw-Hill ,1986 :566
- [11] Gordon A R. The diffusion of an electrolyte ,and its relation to concentration. *Journal of Chemical Physics* ,1937 ,5:522
- [12] Harned H S ,Owen B B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*. New York :Reinhold Publishing Corporation ,1950 :12

A Modified Model for Etching a Sacrificial Layer in Bubble Structures *

Wu Changju , Ma Huilian[†] , Jin Zhonghe , and Wang Yuelin

(Department of Information Science & Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : A previous sacrificial layer etching model treats the diffusion coefficient D as a constant through the etching process. This model fits the experimental data well during a short initial period of the etching time ,but it deviates very seriously as the etching progresses. In order to explain this phenomenon and predict the etching process accurately ,a modified model is proposed that treats the diffusion coefficient of HF as a function of the solution concentration. In the modified model ,a decrease in the HF concentration will cause an increase of the HF diffusion coefficient ,which will partly compensate for the decrease in concentration because of the long diffusion distance. In the modified model ,the diffusion coefficient is also a function of temperature. In this way ,the modified model matches the experimental data very well. These results provide new insight for understanding not only the mechanism of sacrificial layer etching ,but also the solution diffusion in complex structures. The observed phenomenon should be applicable to other kinds of sacrificial layer etching if they are diffusion limited.

Key words : MEMS ; sacrificial layer etching ; etching rate coefficient ; diffusion coefficient
EEACC : 2520 ; 2575F

Article ID : 0253-4177(2006)01-0183-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 60476033) and the National High Technology Research and Development Program of China(Nos. 2003AA404012 ,2005AA404240)

[†] Corresponding author. Email :mahl @zju. edu. cn

Received 30 July 2005 ,revised manuscript received 8 September 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics