

四电极系统 P-N 结自停止腐蚀研究*

徐义刚 王跃林 曾令海 丁 纯
(浙江大学信息电子工程学系 杭州 310008)

摘要 本文测量了硅的电化学特性,在此基础上进行了四电极系统 P-N 结自停止腐蚀研究。结果表明,对 P-N 结漏电大的样品也可实现自停止,克服了其他 P-N 结自停止腐蚀技术存在的不足,拓宽了其应用范围。对腐蚀样品的测试结果表明,其膜厚平均值为 $21.7\mu\text{m}$,与外延层厚相一致,成功地实现了腐蚀过程中的膜厚精密控制。研究还表明用这一技术进行多片同时自停止腐蚀是可行的。

PACC: 2550

1 引言

硅的各向异性腐蚀是半导体微机械加工技术的重要基础,利用它可形成各种硅的微机械结构,可制作力、压力、加速度和流量等各种微传感器及微执行器^[1-3]。精确地控制腐蚀深度及表面质量对于器件的制作非常重要,直接影响器件的性能及一致性,因此对这一问题的研究引起了许多人的兴趣^[4-7]。

最简单的控制腐蚀深度的办法是计时法^[8],即根据测量的硅材料在特定的腐蚀条件下的腐蚀速率来确定腐蚀时间,通过腐蚀时间来控制腐蚀深度。但由于腐蚀速率受温度、浓度、硅片掺杂浓度等多种因素影响,因此很难精确控制腐蚀深度。即使腐蚀速率恒定,由于硅片的厚度不均匀,使得腐蚀出的硅膜片厚度也不均匀,甚至会出现腐蚀穿通。解决上述问题的办法是自停止腐蚀技术^[4-7],它利用腐蚀速率对硅掺杂浓度的依赖性,使腐蚀终止在特定的层上,从而实现自停止,目前主要有 P⁺ 自停止和 P-N 结自停止。由于 P⁺ 层上难以直接制作器件,也难以获得高质量的外延层,这就大大限制了这种方法的应用范围,目前主要在电容式结构上得到应用, P⁺ 层当电极使用。P-N 结自停止则没有上述限制,它是在 P 型衬底上外延一层 N 型,在 N 型上加正电位,通过铂电极给腐蚀液加负电位,对于理想的 P-N 结,所加压降全降在 P-N 结上, P 型衬底实际上处于开路电位 OCP (Open circuit potential) 从而被腐蚀, N 型则处于钝化电位 PP (Passivation potential) 区域,腐蚀达到 N 型时由于钝化电位的作用腐蚀将终止,因此外延层的厚度即是膜厚。但由于 P-N 结存在漏电,使得腐蚀液的电位是不确定的并依赖于电流,为了解决这个问题,增加一参比电极,通过恒电位仪控制,即可使得 N 型硅相对于参比电极保持为某一恒定电位,在此电位 N 型钝化, P 型腐蚀,从而实现自停止。上述两种 P-N 结自

* 国家重点自然科学基金,霍英东青年教师基金和浙江省自然科学基金资助项目
1993 年 2 月 27 日收到初稿,1993 年 5 月 20 日收到修改稿

停止腐蚀方法存在着共同的不足, 即 P 型衬底的电位是“悬浮”的, 因此仅对理想 P-N 结适用, 对漏电大的材料不适用。

本文首先研究了硅在 KOH 水溶液中的极化行为, 测试了其电化学 I-V 特性, 明确了 N 型和 P 型硅的腐蚀及钝化电位与有关参数的关系, 在此基础上, 研究了四电极自停止腐蚀技术^[7], 最后对多片同时自停止腐蚀技术进行了可行性研究。

2 实验系统

实验用的四电极自停止腐蚀系统如图 1 所示。通过恒电位仪, 将 P 型衬底相对参比电极的电位控制在 OCP 处, 以保证腐蚀不会提前终止, 另外再给 P-N 结加个反偏电压, 使 N 型外延层相对参比电极的电位处于钝化电位区域, 这样腐蚀将终止在外延层, 从而实现自停止。

2.1 腐蚀液的选取

目前较常用的各向异性腐蚀液有: KOH 水溶液, EPW 和联氨等, 这其中 KOH 的毒性最小。其次, KOH 是强电解质, 其水溶液具有很高的电导率, 溶液电阻很小, 这对于使用恒电位仪控制其电位是十分有利的。我们利用恒电位仪控制 N 型硅的极化电流达 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 测量了参比电极距硅片分别为 1cm, 5cm 和 10cm 时硅片相对参比电极的电位, 其值均为 -1.204 ± 0.001 伏 (40%

KOH, 60°C), 这表明溶液电阻的影响可以忽略, 即参比电极在 KOH 溶液中的位置对整个电化学系统没有明显影响, 也使得进行多片自停止腐蚀成为可能。而 EPW 和联氨由于溶液电阻大, 没有上述特点, 控制起来较为困难, 所以本文选择了 KOH 水溶液作为腐蚀液。

2.2 参比电极

由于选择了 KOH 水溶液作为腐蚀液, 因此参比电极的配置就显得非常简单, 可省去 Luggin 毛细管, 而且参比电极在溶液中的位置并不影响电化学特性, 采用通常的饱和甘汞电极即可。但是, 若参比电极直接插入 KOH 溶液中, 饱和甘汞电极中的 KCl 溶液会缓慢透过隔离物渗入到 KOH 溶液中, 这样将会污染 Si/KOH 体系, 导致硅片腐蚀出现不均匀, 影响质量, 特别是腐蚀温度一般都在 70—80°C 左右, 这种渗透和甘汞电极的稳定性问题不能不考虑。解决办法是在腐蚀液与甘汞电极之间用盐桥连接, 实验结果表明, 加了盐桥后腐蚀质量明显改善。

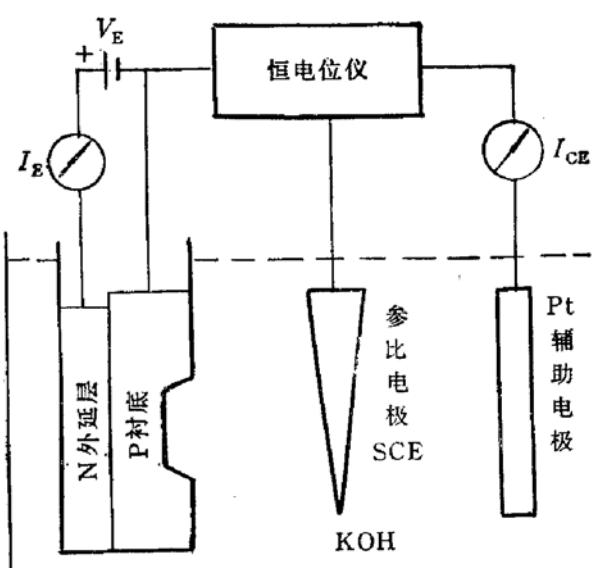


图 1 四电极自停止腐蚀系统

3 硅的电化学特性

利用图 1 的实验系统,研究了硅的电化学 I-V 特性,由此特性可以确定在自停止腐蚀时各个电极应加的电位。图 2 是在 80°C、40% KOH 水溶液中测得的 N 型和 P 型硅材料的极化曲线(I-V 特性),其中横坐标是硅相对参比电极的电位,纵坐标是流过 Si/KOH 溶液界面的电流密度,材料的电阻率均为 5—8Ωcm,晶面为(100)面,图中给出了电流等于零的电位 OCP 和电流峰值电位 PP。实验表明,当极化电位大于 PP,硅出现钝化,小于 PP 则硅被腐蚀,在 OCP 附近硅的腐蚀速率最大,因此 PP 和 OCP 两个电位是自停止腐蚀时重要的控制参数,只要将 P 型衬底的电位控制在 OCP 附近,N 型外延层的电位控制在大于 PP 的区域,则可有效地实现自停止腐蚀。从图可知 P 型材料的 OCP 为 -1.45 伏,N 型材料的 PP 为 -1.15 伏。

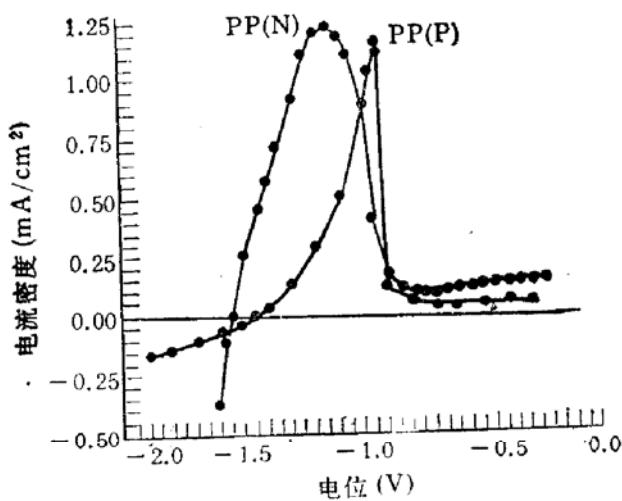


图 2 80°C、40% KOH 溶液中硅的极化曲线

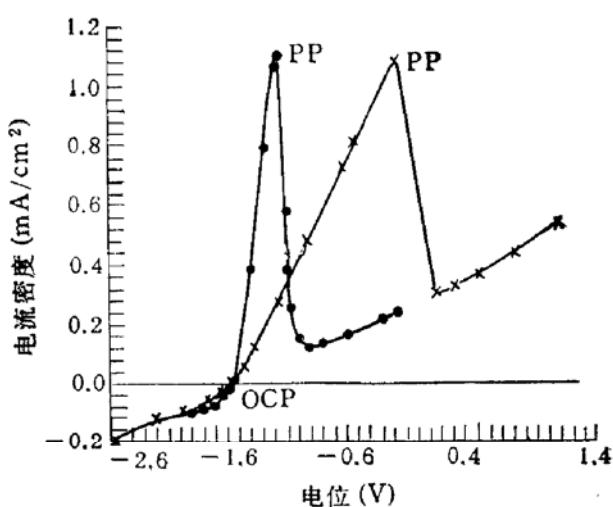


图 3 串联电阻对 P 型硅极化曲线的影响

在自停止腐蚀时,需在硅片上引出控制电极,从而或多或少会引入一定的接触电阻,这个接触电阻将会引起硅的极化特性畸变。为了了解接触电阻对极化特性的影响,我们通过对接触电阻很小的 P 型硅人为串入 5k 电阻来研究其极化特性的变化,测量是在 80°C,30% 的 KOH 溶液中进行的,图 3 是测试结果。从图可以看出,串入 5k 电阻后其极化曲线发生严重畸变(符号×表示),PP 值从 -1.2 伏移到 -0.2 伏,但 OCP 值没有变化,在 OCP 处由于电流为零,故其值与串联电阻无关。为了避免极化曲线的畸变,应尽量减小接触电阻,以便能更好地控制自停止腐蚀时的有关电位。

4 四电极自停止腐蚀

图 1 所示的四电极自停止腐蚀系统与其他腐蚀系统相比,由于增加的 P 型衬底电极

不仅可以通过恒电位仪直接控制 P 型衬底电位处于其 OCP 处, 而且利用这一电极还可与 N 型外延层构成一个独立的回路, 使 P-N 结的漏电流绝大部分限制在此回路, 而不至流过 P 型衬底与 KOH 溶液的界面, 引起 P 型衬底的极化, 出现腐蚀提前停止, 从而使漏电大的样品也可进行自停止腐蚀。

4.1 减小漏电影响的实验依据

我们测试了 P-N 结回路的电流 I_E 和流过 Si/KOH 溶液界面的电流 I_{CE} , 结果如图 4 所示。从图可以看出, 虽然 P-N 结的漏电流随反偏电压的增加而增加(符号 \times 表示), 但大部分漏电流只是 P-N 结的回路电流, 而流过 Si/KOH 溶液界面的电流却很小并基本不变(符号 \bullet 表示), 这就保证了在腐蚀时 P 型衬底只有微弱的极化而不至提前终止, 我们曾选用漏电流达 5mA 的样品做实验, 也实现了腐蚀停止在外延层界面上, 这充分显示了四电极系统的优越性。

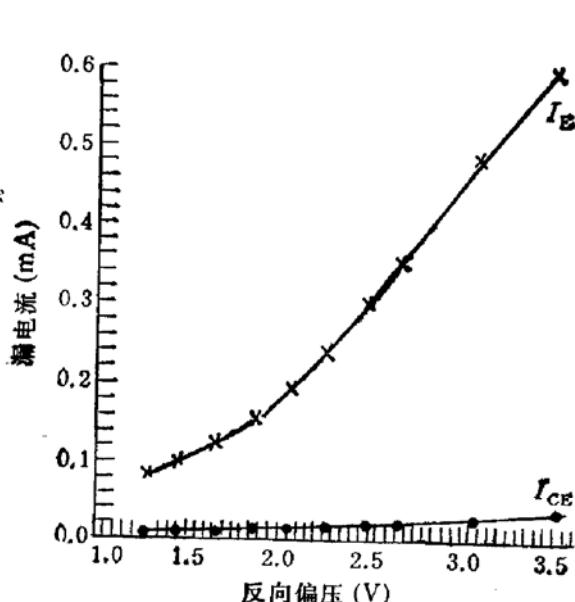


图 4 减小 P-N 结漏电影响的实验依据

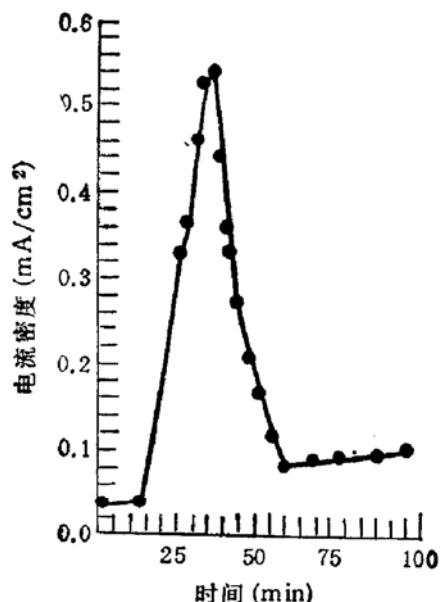


图 5 自停止电流峰

4.2 腐蚀停止的标志

腐蚀前首先确定硅片的 PP 和 OCP 值, 然后用恒电位仪将 P 型衬底的电位控制在 OCP 附近, 再在 P-N 结上加适当的反偏电压, 使 N 型外延层的电位大于其 PP 值。对于本文所用的样品, N 型的 PP 值约为 -1.15 伏, P 型的 OCP 值约为 -1.45 伏, 因此我们控制 P 型衬底的电位为 -1.45 伏, P-N 结的反偏电压为 1.5 伏, 这时 N 型外延层的电位为 0.05 伏。腐蚀温度为 80℃, 采用 40% 的 KOH 溶液作为腐蚀液, 腐蚀中进行搅拌。

图 5 是流过 Si/KOH 溶液界面的电流 I_{CE} 与腐蚀时间的关系, 其中时间轴的 0 座标为腐蚀开始后第 7.0 小时, 仔细分析这条曲线可以获得腐蚀停止的信息。在未腐蚀到 N 型外延层时, 由于 P 型衬底的电位被控制在 OCP 处, 所以 P-N 结的漏电流主要限制在 P-N 结回路中, 流过 Si/KOH 溶液界面的电流很小, 如图 5 起始段所示。当腐蚀到达 N

型外延层时,将出现如图 5 所示的电流峰,这时 P 型被逐渐腐蚀掉,N 型逐渐暴露在腐蚀液中,刚暴露的 N 型外延层由于还未钝化,阳极氧化没有在整个表面均匀生成,导致电流增大。当时间进一步增加时,由于暴露在腐蚀液中的 N 型外延层被完全钝化,整个表面生成了阳极氧化物,所以流过 Si/KOH 溶液界面的电流下降,如图 5 的结束段所示。因此腐蚀自停止前,将会出现一个电流峰,通过此峰的出现,可以确定腐蚀是否停止。

4.3 腐蚀结果分析

为了证明自停止腐蚀的优越性,所有样品均进行了过腐蚀,也即腐蚀停止信号出现后继续腐蚀 1—2 小时,若没有自停止则硅片将会腐蚀穿。

图 6(见图版 I)是将样品解理开,进行 P-N 结染色后在显微镜下拍得的断面放大照片。从照片可以看出,P-N 结界面非常清晰,并且腐蚀停止面与 P-N 结界面非常重合,这表明腐蚀确实是停止在 P-N 结的界面,也即 N 型外延层上。利用读数显微镜,测量了 10 个膜片的厚度,其膜厚平均值为 $21.7\mu\text{m}$,与外延层厚度 20—23 μm 相一致,各膜片间厚度起伏很小,这表明本文讨论的腐蚀方法确实可实现自停止并精确地控制膜厚。

4.4 多片同时自停止腐蚀的可行性

一般各向异性腐蚀的速率较低,每次腐蚀少则 3—4 个小时,多则 7—8 个小时,视原始硅片的厚度而定。若每次只腐蚀一片,则效率太低,显然对大规模生产来说是不适宜的,必须一次同时腐蚀多片,本方法才有实用价值。为此我们对多片同时自停止腐蚀的可行性进行了研究。

问题的关键仍然是电位的控制,它要求在同一腐蚀系统中所有被腐蚀的硅片有大致相同的电化学特性,也即要求所有硅片的 P 型衬底有相同的 OCP 值和 PP 值,而 N 型外延层也要有相同的 OCP 值和 PP 值,这样在多片同时自停止腐蚀时才有可能将所有硅片的 P 型衬底的电位控制在 OCP 处,N 型外延层的电位被控制在大于 PP 值的区域,只有采用这种偏置方案才能够实现多片同时自停止腐蚀。

图 7(见图版 I)是将三片 N 型(100)硅片的引线短接成一端,用恒电位仪在 80°C,40% KOH 溶液中测得的极化曲线,在每根引线中串联一个电流表以分别测出每片硅片的极化电流。从图 7 可以看出,多片同时测量的极化曲线基本相同,每片的 OCP 值和 PP 值也基本相等。对 P 型硅片也做了相同的实验,其结果与 N 型结果类似,它们也有基本相等的 OCP 值和 PP 值。上述结果表明,利用四电极系统进行多片同时自停止腐蚀是可行的。

值得指出的是,对于溶液电阻很大的腐蚀液,由于溶液电阻的影响,多片同时测量的极化曲线将会有差别,这也是我们选用 KOH 水溶液作为腐蚀液的一个重要原因。

5 结论

测试了硅的电化学特性,其数据用于指导四电极自停止腐蚀获得良好的结果。详细地研究了四电极自停止腐蚀技术,结果表明,该技术对 P-N 结漏电大的样品也可实现自停止,克服了其他 P-N 结自停止腐蚀方法存在的不足。P-N 结染色结果表明,P-N 结界面与自停止界面重合得非常好,且膜厚与外延层厚也比较一致,这说明自停止腐蚀是成

功的。研究结果还表明,多片同时测量的极化特性非常相近,因此进行多片同时自停止腐蚀是可行的。

参 考 文 献

- [1] P.M. Sarro and A.W. van Herwaarden, J. Electrochem. Soc., 1986, **133**: 1724.
- [2] T.N. Jackson, M.A. Tischler and K.D. Wise, IEEE Electron Device Lett., 1981, **2**:44.
- [3] Yaolin Wang, Litian Liu, Xinyu Zheng and Zhijian Li, IEEE Electron Devices, 1991, **38**: 1797.
- [4] M. Hirata, S.Suwazono and H. Tanigawa, J.Electrochem. Soc., 1987, **134**: 2037.
- [5] M.Hirata, K. Suzuki and H. Tanigawa, Sensors and Actuators, 1988, **13**: 63.
- [6] E.D. Palik, J.W. Fauat, H.F. Grey and R.F. Green, J. Electrochem. Soc., 1982, **129**: 2051.
- [7] B.Kloeck, S.D. Collins, N.F. De Rooij and R.L. Smith, IEEE Electron Devices, 1989, **36**: 663.
- [8] K.D. Wise and S.K. Clark, IEEE Electron Devices, 1979, **26**: 1887.

Study of P-N Junction Etch-Stop by Four-Electrode System

Xu Yigang, Wang Yuelin, Zeng Linghai and Ding Chun

(Department of Information and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310008)

Abstract The electrochemical characteristics of silicon have been measured, On this basis, we have made research on the four-electrode system P-N junction etch-stop. The results show that the etch-stop can also be realized in the samples with large leakage current in P-N junction, and it will overcome the insufficiency in other P-N junction etch-stop technique thus broadening the scope of application. The measurement results of the etched samples show that the average membrane thickness is $21.7\mu\text{m}$, and it is consistent with epitaxial layer thickness. The precision control of membrane thickness during etch is successfully realized. In addition, this study shows that the multi-wafer etch-stop by means of this technique is available.

PACC: 2550