

硅腐蚀停止技术制备超薄硅膜中的分形现象^{*}

杨道虹 徐 晨 董典红 张剑铭 阳启明 金文贤 沈光地

(北京工业大学电子信息与控制工程学院,北京市光电子技术实验室,北京 100022)

摘要: 利用浓硼扩散腐蚀停止技术制备自由悬空硅薄膜时,在薄膜的表面观察到了呈分形生长的反应生成络合物聚集结构.研究表明,薄膜表面的生成物的分形属于典型的有限扩散集团凝聚模型,其分形维数值约为 1.667.实验还发现,反应生成络合物的聚集结构以及能否产生聚集都受腐蚀腔体的深宽比影响.

关键词: 分形;扫描电镜;腐蚀停止;分形维数

PACC: 6460A; 0545; 6610

中图分类号: TN365 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)01-0067-05

1 引言

在当今微电子机械系统(microelectronic machine system, MEMS)研究领域,采用微电子工艺制备 MEMS 器件特有的敏感可动机械部分的各种微小部件一直是人们关注的焦点之一.其中,自由、悬空的超薄敏感可动硅薄膜在 MEMS 器件中得到了广泛的应用^[1].目前,这种厚度仅约 0.8 μm 的自由悬空硅薄膜一般采用浓硼扩散腐蚀停止技术制备^[2].在对各种腐蚀停止技术研究中,腐蚀停止的效果和硅薄膜表面的形貌是两个最为关键的问题.采用 EDP 腐蚀系统其腐蚀停止效果很好^[3],而且掩膜容易制备,因此在一定的范围内得到应用.

本文在进行对单晶硅浓硼扩散后,在用腐蚀停止技术制备超薄硅膜的过程中,在硅膜的表面观察到反应生成物的聚集状态呈典型的有限扩散集团凝聚(diffusion limited aggregation, DLA)分形情形.初步探讨了掩膜尺寸大小对反应生产物聚集状态的影响;对反应生产物的分形生长机理和影响因素进行了分析,并给出了分形维数.

2 实验

选用的硅片为 p 型(100)双面抛光圆硅片,单晶硅片具体参数如下:电阻率为 20~30 $\Omega\cdot\text{cm}$,厚度为 260 $\pm 10\mu\text{m}$.

具体实验步骤及条件如下:

- (1) 常规硅片 RCA 清洗;
 - (2) 热氧化硅片(温度 1150 $^{\circ}\text{C}$, 时间 120min, 氧气流量 1.5L/min)作浓硼扩散掩膜;
 - (3) 光刻开出四种不同尺寸大小的扩硼区:1mm \times 1.5mm, 2mm \times 2mm, 2.5mm \times 2.5mm 和 3mm \times 3mm;
 - (4) 以固态 B_2O_3 为源,在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 下扩散预沉积硼 15min;
 - (5) 湿氧氧化形成 BSG(温度 1050 $^{\circ}\text{C}$, 时间 15min, 氧气流量 1.5L/min);
 - (6) 用稀 HF 漂去 BSG;
 - (7) EDP 腐蚀液腐蚀出超薄硅膜.
- EDP 腐蚀的条件为:腐蚀液中邻苯二酚($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) 乙二胺($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) 水 = 3g 6mL

^{*}北京市教委资助项目(批准号:KM200310005009)

杨道虹 男,1975 年出生,博士研究生,现主要从事 MEMS 工艺研究.

徐 晨 男,1958 年出生,博士,教授,现主要从事半导体光电子学和 MEMS 研究.

沈光地 男,1939 年出生,教授,博士生导师,现主要从事半导体光电子学和 MEMS 研究.

2003-12-01 收到,2004-03-15 定稿

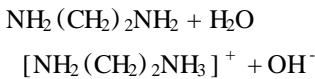
15mL, 采用水浴加热, 腐蚀温度为 97℃, 整个实验在 10 万级的超净环境下进行, 反应装置放在通风柜中进行腐蚀, 中途换腐蚀液一次. 腐蚀 4h 后用无水乙醇置换, 取出.

在上述实验条件下得到的硅薄膜的厚度为 0.8μm, 薄膜中硼的浓度约为 10^{20}cm^{-3} , 将制备完成的硅薄膜晾干后在光学显微镜和扫描电镜下对薄膜的表面形貌和反应残留的生产物进行观察.

3 结果与讨论

EDP 腐蚀单晶硅的过程可以表示如下^[3]:

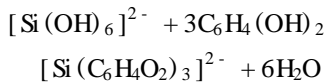
乙二胺电离:



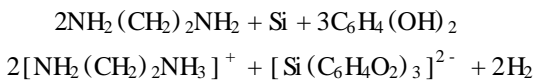
氧化-还原反应:



络合反应:



整个反应的化学方程式表示为:



其中反应生成的 $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^{2-}$ 可溶于乙二胺中, 从而使单晶硅腐蚀反应不断地进行. 当腐蚀进行到接近浓硼扩散区域时, 在高达 10^{20}cm^{-3} 浓度区域时, EDP 腐蚀单晶硅的速率迅速下降甚至停止, 从而达到腐蚀停止的目的.

图 1 是窗口尺寸为 1mm × 1.5mm 时制备硅薄膜表面反应生成络合物的 SEM 图. 从图上可以看出, 反应生成络合物在薄膜表面沉积形成树枝状图形. 在树枝的主干上生出许多小分枝, 当这些分枝生长到一定长度后, 就不再继续增长, 而另一个更小分枝则生长成为主干, 如此继续, 构成枝状结构. 图 2 是对其中的一个小树枝进行观察的结果. 观察发现, 每个小树枝都是由长度约为 2 ~ 10μm, 宽度约为 1 ~ 2μm 的小长棒紧密堆积而成.

图 3 是窗口尺寸为 2mm × 2mm 时制备硅薄膜表面反应生成络合物的 SEM 图. 从图上可以看出, 反应生成络合物在薄膜表面沉积形成另一种“星型”树枝状图形. 该树枝没有明显确定的主干, 而是由多个小分树枝组成. 当这个分树枝生长到一定长度后, 就不再继续增长, 而另一个更小分树枝则生长成为分

树枝, 如此继续, 构成“星型”树枝状结构.

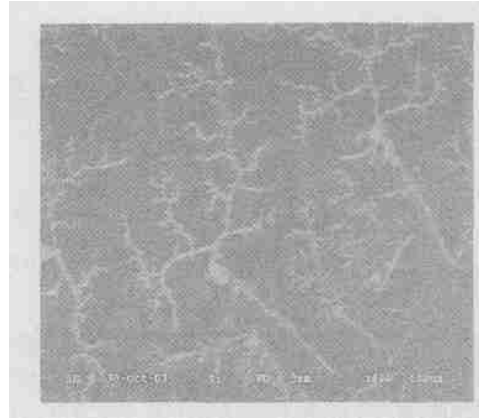


图 1 1mm × 1.5mm 薄膜的 SEM 图(×400)

Fig. 1 SEM(×400) image of 1mm × 1.5mm membrane

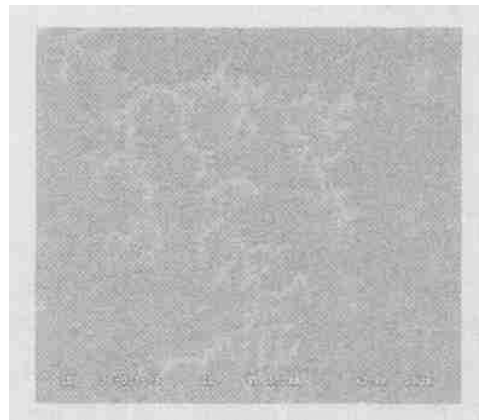


图 2 1mm × 1.5mm 薄膜的 SEM 图(×1000)

Fig. 2 SEM(×1000) image of 1mm × 1.5mm membrane

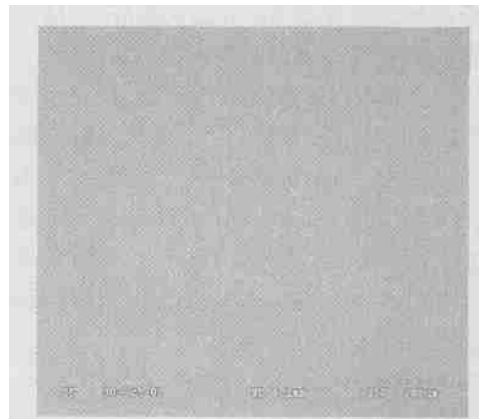


图 3 2mm × 2mm 薄膜的 SEM 图(×150)

Fig. 3 SEM(×150) image of 2mm × 2mm membrane

图 4 是 2mm × 2mm 薄膜的局部放大 SEM 图. 经观察, 同图 2 比较, 发现组成分形图形的小树枝形状基本相同. 在图上很难找到确定的一点作为“星型”

的中心.

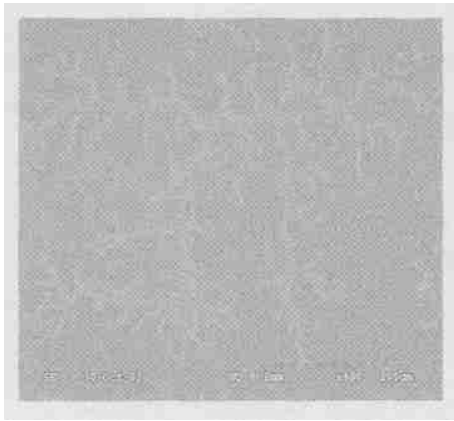


图 4 2mm x2mm 薄膜的 SEM 图(x400)

Fig.4 SEM(x400) image of 2mm x2mm membrane

由上述化学反应方程式可知,乙二胺和水使硅氧化生成 $[Si(OH)_6]^{2-}$,而邻苯二酚则与之反应生成对应的可溶入乙二胺的络合物 $[Si-(C_6H_4O_2)_3]^{2-}$.如果络合物在乙二胺中不能够及时地扩散和离开腐蚀表面,就会彼此直接通过分子间作用力连接起来,形成越来越大的结构而最终沉积在硅薄膜表面成为“种子”。“树枝”能不断增长,主要是因为存在“屏蔽效应”^[4],即最前面的分枝的尖端能够最有效地俘获住扩散过来的粒子,这种屏蔽效应对沉积物形状结构的影响是很明显的.随着小分枝的不断增长,聚集体的体积也越来越大.由于整个腐蚀反应是在一个很小的矩形腔体内进行的,聚集沉积过程也在有限的空间内进行,从而聚集体长大到一定的长度后就会停止生长,而选择另一易于生长的沉积点进行重新聚集生长.比较图 1 和 2 与图 3 和 4 的薄膜表面的分形图形的差别,可作这样的解释:由于两者的腐蚀空间深宽比不同,前者的要比后者的大,这样前者的反应生成物比后者更难扩散到腐蚀腔体以外,这样在相同的腐蚀条件下,前者腔体中反应生成络合物的浓度要大于后者,络合物分子之间的距离以及自由程长度就比后者小,从而更容易在薄膜的表面形成沉淀.由于“屏蔽效应”明显,分枝的尖端能够最有效地俘获住扩散过来的络合物聚合体,形成树枝状结构,而且树枝的密度要比后者大.后者之所以形成“星型”树枝状图形,没有明确的树干,是由于后者腐蚀空间深宽比小于前者,腔体中反应生成络合物更易被运输到腔体以外,腔体中反应生成络合物的浓度要小于前者,络合物分子之间的距离以及自由程长度就比前者大,每个聚集单元在薄膜的表面

有更加自由的沉积点,而且“屏蔽效应”亦不如前者明显,每个分枝的尖端几乎都能够有效地俘获住扩散过来的络合物聚合体,形成“星型”树枝状结构,而且树枝的密度要比前者小.

图 5 是 2.5mm x2.5mm 制备硅薄膜表面反应生成络合物的光学显微镜图.从图中可以观察到腔体中反应生成的络合物被及时运输到腔体以外,仅有零星反应生成络合物的存在,可是却既没有形成有明确主干的树枝状的图形,也没有形成“星型”树枝状图形.图 6 是 3mm x3mm 制备硅薄膜表面的光学

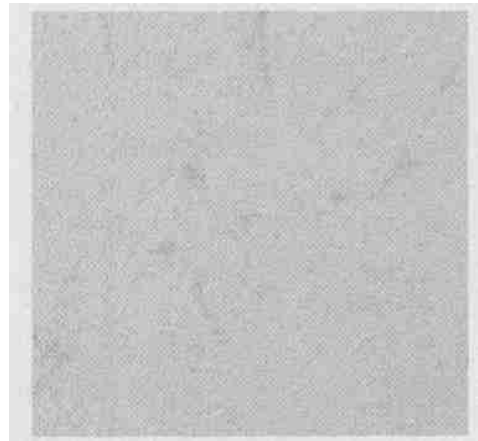


图 5 2.5mm x2.5mm(x300) 薄膜的光学显微镜图

Fig.5 Optical photograph of 2.5mm x2.5mm membrane

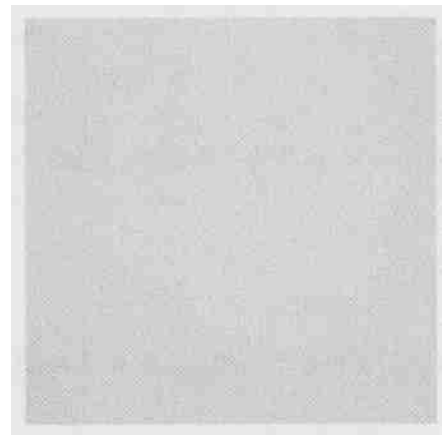


图 6 3mm x3mm(x300) 薄膜的光学显微镜图

Fig.6 Optical photograph of 3mm x3mm membrane

显微镜图,从图形上没有发现明显的反应生成物沉积.腔体中反应生成的络合物全部被及时运输到腔体以外.

从图 1 ~ 5 硅薄膜表面的腐蚀反应生成物聚集沉积的结构可以看出:利用 EDP 腐蚀液腐蚀停止技术制备自由悬空硅薄膜表面的络合物沉积的宏观结

构受到腐蚀出薄膜的腔体的深宽比大小的影响。图 1, 3, 5 和 6 的腔体的深宽比分别为 360/1, 360/2, 360/2.5, 360 μm /3mm。分析发现, 在前述实验条件下, 如果深宽比大于 144 μm /mm 就会使腐蚀反应生成物聚集沉积在薄膜表面, 而且不同的深宽比的在薄膜表面的腐蚀反应生成物聚集结构也受到较大的影响。

从图 1~4 在薄膜表面的腐蚀反应生成物聚集结构不难发现: 腐蚀反应生成物在硅薄膜上的聚集过程是一种典型的分形生长过程^[3]。同时这些聚集集体具有随机分叉的开放的结构, 体现了分形学中所说的自相似性^[3]。这个凝聚体的自相似性是在统计意义下的自相似性, 如果把一个较大的树枝状的分枝缩小, 它就具有与较小的树枝状的枝杈大致相同的形态。而聚集集体是 EDP 在对单晶硅进行腐蚀同时其反应的生成物在聚合过程中的无规扩散并与之发生物理化学反应而形成的, 分形学中把这种生长模式统称为“有限扩散凝聚”模型^[5]。

对于这种“有限扩散凝聚”模型, Witten^[5] 和 Paul^[6]进行了计算机模拟, 模拟结果与实验结果非常吻合。为了对这种随机扩散分叉状态的复杂系统进行定量描述, 采用比较成熟的 Tokuyama 和 Kawaski 的公式对描述生成物聚集结构特征参数非整数维数——分形维数 D 进行计算^[4, 7]:

$$D = \frac{d^2 + 1}{d + 1}$$

其中 d 为欧氏几何维数, 这里 d 取值为 2。计算所得的二维空间聚集体的分形维数 $D = 1.667$, 运用该公式和 d 值计算所得到的维数值与已有的模拟结果一致^[4]。

4 结论

运用 SEM 和光学显微镜, 在利用浓硼扩散腐蚀

停止技术制备自由悬空硅薄膜时, 在薄膜的表面首次观察到了呈分形生长的反应生成络合物聚集结构。反应生成络合物的聚集结构以及能否产生聚集都受腐蚀腔体的深宽比影响。研究表明薄膜表面的生成物的分形属于典型的有限扩散集团凝聚模型, 其分形维数值约为 1.667。

致谢 感谢同济大学王峰博士和华南理工大学明宗峰教授对实验结果的分析、指导与帮助; 感谢北京市光电子技术实验室老师和相关实验人员对本实验的帮助与指导。

参考文献

- [1] Kenny T W, Kaiser W J, Waltman S B, et al. Novel infrared detector based on a tunneling displacement transducer. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(19):1820
- [2] Chevrier J B, Baert K, Slater T. An infrared pneumatic detector by micromachining technology. *Journal of Micromachining and Microengineering*, 1995, 5(2):193
- [3] Huang Qing an. Silicon micro-machine process technology. Beijing: Science Press, 1996:57 (in Chinese) [黄庆安. 硅微机械加工技术. 北京: 科学出版社, 1996:57]
- [4] Zhang Jizhong. Fractal. Beijing: Tsinghua University Press, 1995:32 (in Chinese) [张济忠. 分形. 北京: 清华大学出版社, 1995:32]
- [5] Witten T A, Sander L M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys Rev Lett*, 1981, 47(11):1400
- [6] Paul M. Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 dimensional space. *Phys Rev A*, 1983, 27(3):1459
- [7] Tan Zhongyin, Ma Jin, Wang Chen, et al. Fractal structure of imido polypropylene gelatin research with AFM. *Science in China*, 1999, 2:97 (in Chinese) [谭忠印, 马金, 王琛, 等. 原子力显微镜对聚丙烯酰胺凝胶分形结构的研究. 中国科学(B 辑), 1999, 2:97]

Fractal Phenomenon During Fabricating Ultrathin Silicon Membrane Using Etching Stop *

Yang Daohong , Xu Chen , Dong Dianhong , Zhang Jianming , Yang Qiming ,
Jin Wenxian , and Shen Guangdi

(*Beijing Optoelectronic Technology Laboratory , College of Electronic Information & Control Engineering ,
Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China*)

Abstract : A typical fractal phenomenon during fabricating handfree ultrathin silicon membrane by etching stop is presented. The etching silicon resultant composes the fractal figure. The fractal figure agrees with the diffusion-limited-aggregation (DLA) model and the fractal dimension is about 1.667. The etched windows ratio of depth and width affects the forming figure of etching resultant and whether or not to aggregate.

Key words: fractal ; scan-electron-microscope ; etching stop ; fractal dimension

PACC : 6460A ; 0545 ; 6610

Article ID : 0253-4177(2005)01-0067-05

* Project supported by Beijing Committee of Education Funds(No. KM200310005009)

Yang Daohong male ,was born in 1975 ,PhD candidate. He is majoring in MEMS.

Xu Chen male ,was born in 1958 ,professor. His research interests include semiconductor optoelectronic devices and MEMS.

Shen Guangdi male ,was born in 1939 ,professor. His research interests include semiconductor optoelectronic devices and MEMS.

Received 1 December 2003 ,revised manuscript received 15 March 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics