

# 硅(100)晶面上硅和二氧化硅的横向与纵向腐蚀速率\*

欧阳贱华, 赵新生\*\*

(北京大学分子动态与稳态结构国家重点实验室, 化学学院化学生物学系, 北京 100871)

**摘要:** 定义了硅表面上硅和二氧化硅的横向腐蚀速率, 系统地测量了硅(100)晶面上的硅和二氧化硅在 40% (质量分数) 氟化铵水溶液中的横向与纵向腐蚀速率, 并和硅(111)晶面上的测量结果进行了对比。对比结果表明, 尽管两种晶面上的硅和二氧化硅的腐蚀速率有明显的差别, 其相应的表观活化能在误差范围内相同。实验中还发现, 溶液的温度为 38.2 °C 时, 硅腐蚀过程中形成的气泡对硅的腐蚀速率有显著的影响: 开始时加速硅的腐蚀, 但随着气泡在硅/溶液界面的聚集, 阻碍硅的腐蚀。

**关键词:** 硅; 二氧化硅; 腐蚀速率; 光刻术

中图分类号: O643.134 文献标识码: A

## The Lateral and Longitudinal Etching Rates of Silicon and Silica on Si(100) Surface\*

Ouyang Jianhua, Zhao Xin Sheng\*\*

(State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species; Department of  
Chemical Biology, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The method established previously for studying the etching rates of micro-scale silicon and silica was used to study the etching process of silicon and silica on the Si(100) surface. Photolithography was used to pattern a positive photoresist mask to confine the etching area, and the atomic force microscopy was used to probe the etched surface. The lateral etching rate of silicon or silica on the silicon surface was defined, and the lateral and longitudinal etching rates of silicon and silica on the Si(100) surface in 40% ammonium fluoride aqueous solution were measured. The effect of the dissolved oxygen on the etching rates was studied by bubbling the solution with high purity nitrogen. The lateral and longitudinal etching rates of silicon and silica on the (100) surface increase with temperatures except for the lateral etching rate of silica in a N<sub>2</sub>-bubbled solution which probably reaches the limit of diffusion controlled reaction. The etching rates of silicon and thermal silica on the Si(100) surface show remarkable difference with that on the Si(111) surface in both air-saturated and N<sub>2</sub>-bubbled solutions. The apparent activation energies for the silicon and silica etching processing in ammonium fluoride solution were obtained from the etching rates at different temperatures in the range 20.6 ~ 34.1 °C. The similarity of the apparent activation energies for the etching processing of silicon and silica on the (100) surface to that on the (111) surface probably suggests that the rate-determined-step is the same in both cases. A lot of gas bubbles are seen to aggregate on the surface in silicon dissolution process at 38.2 °C, and it is found that the gas bubbles have great influence on the silicon etching

\* Dedicated to the 80th birthday of Professor Qihe Zhu. Project supported by NKBRF (TG1999075305) and the National Natural Science Foundation of China (29953001, 29973003).

\*\* Corresponding author, E-mail: zhaoxs@chem.pku.edu.cn Received 29 October 2003; in final form 22 February 2004.

rate. The formation of bubbles accelerates the silicon dissolution at the beginning but blocks the etching as the bubbles gradually aggregate on the surface.

**Keyword** Silicon, Silica, Etching rate, Photolithography

## 1 引言

研究硅表面化学对于工业应用和基础研究都有很重要的意义,其中一个课题就是精确地、系统地测量硅和二氧化硅在含氟水溶液中的腐蚀速率.有报导用光学方法<sup>[1]</sup>、X射线光电子能谱<sup>[2]</sup>、原子力显微技术(Atomic Force Microscopy, AFM)<sup>[3]</sup>研究二氧化硅在含氟溶液中的纵向腐蚀速率,但是有关硅的纵向腐蚀速率的报导并不多见<sup>[4-7]</sup>.对制造传感器、激励器、微流路系统有重要意义的硅和二氧化硅的横向腐蚀速率并没有报导.硅腐蚀过程中产生的氢气被认为会阻止硅的腐蚀<sup>[5]</sup>;氢气的产生对腐蚀后硅表面的平整性也有影响<sup>[8,9]</sup>.

我们最近运用半导体工业的光刻技术和原子力显微技术发展了一套简单、直接、精确的硅和二氧化硅腐蚀速率的测量方法,并且系统地研究了硅(111)晶面上的硅和二氧化硅在质量分数为40%氟化铵水溶液中的腐蚀速率<sup>[10]</sup>.虽然(111)晶面结构简单可以作为硅表面化学研究的理想的模型,但是,半导体工业是建立在(100)晶面上的,所以,系统地测量硅(100)晶面上的硅和二氧化硅的腐蚀速率从工业应用的角度来看也许更有意义.而且,直接比较硅(111)和(100)晶面上的硅和二氧化硅的腐蚀速率,可以为了解这两种晶面上的表面化学和表面物理的异同提供一些有用的线索.因此,有必要利用我们建立的方法系统地研究硅(100)晶面上的硅和二氧化硅在氟化铵溶液中腐蚀情况.

## 2 实验

实验用的双面抛光p型硅片(直径约100 mm,硼掺杂,电阻率10~20 Ωcm)的晶向为(100),氟化铵购于Acros公司,实验用水都是超纯水(18.2 MΩcm).腐蚀在Teflon容器中进行.测量硅和二氧化硅在无溶解氧溶液中的腐蚀速率时,溶液持续鼓高纯氮气(纯度大于99.999%)以达到除去溶解氧的目的.

实验方法详见文献[10].为阅读方便,简述如下:硅片首先经过除脂处理,在氟化氢缓冲液中除去自然氧化层,然后在高温(950℃)下氧化以生成

一层约106 nm的氧化膜.用以研究硅腐蚀速率的硅片经氟化氢缓冲液处理以除去热氧化二氧化硅,这样可以剔除由于机械抛光可能造成的表面机械损伤对腐蚀的影响.然后应用标准的光刻技术在一个表面制作正性光刻胶掩模版以限制被腐蚀的区域(大小约为 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ,间距为 $10 \mu\text{m}$ ).将有光刻胶掩模版的硅片切成约为 $4 \times 4 \text{mm}^2$ 的小片.这些小片在40%氟化铵水溶液中腐蚀不同时间后,光刻胶用有机溶剂完全除掉.然后用AFM(Digital Instruments Nanoscope IIIa)来测量腐蚀坑的深度和宽度.

腐蚀坑深度 $d$ 测量由AFM附带软件的Bearing Analysis工具完成<sup>[10]</sup>.腐蚀坑的上端( $W_1$ )和下端( $W_2$ )宽度的测量由AFM附带软件的Section Analysis工具完成的.图1是腐蚀表面的AFM形貌图以

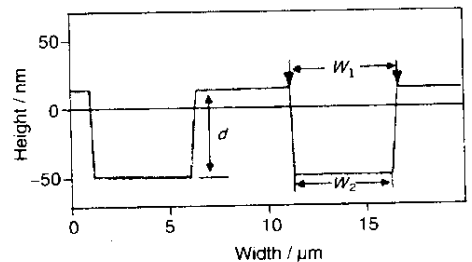
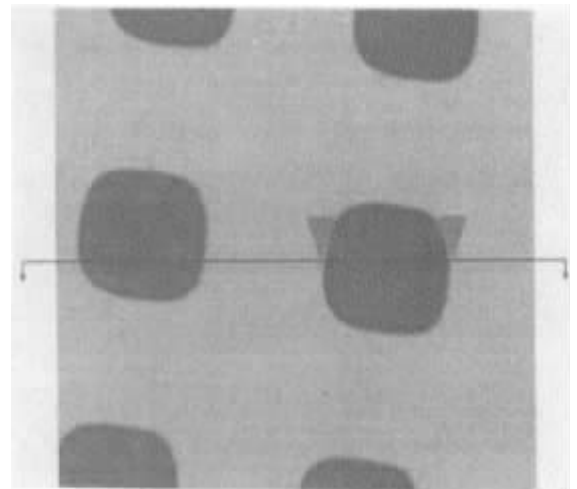


图1 腐蚀表面的AFM形貌图以及相应的数据读取( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ )  
 $W_1$ :腐蚀坑的顶端宽度; $W_2$ :腐蚀坑的底端宽度; $d$ :腐蚀深度.

Fig.1 A typical image of the etched surface obtained by AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) and the corresponding sectional analysis of the etched pits  
 $W_1$  is the upper width of the pit,  $W_2$  is the lower one, and  $d$  is the etched depth.

及相应的  $d$ 、 $W_1$  和  $W_2$  的分析示意图. 定义横向腐蚀宽度为:

$$w = \frac{W_1 - W_2}{2}$$

横向腐蚀速率为横向腐蚀宽度对时间  $t$  曲线的斜率. 纵向腐蚀速率经  $d$  对腐蚀时间  $t$  作图, 由斜率得到. 文中的  $d$  和  $W$  都是对两幅 AFM 图像 8 次测量结果的平均值.

腐蚀过程的表观活化能由不同温度的腐蚀速率按以下公式求得:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

其中,  $k$  为腐蚀速率;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为表观活化能;  $R$  为气体常数;  $T$  为热力学温度.

### 3 结果和讨论

溶液温度为 20.6 ~ 34.1 °C 时, 硅(100)晶面上的硅腐蚀深度随腐蚀时间成线性关系; 在溶液温度为 20.6 ~ 38.2 °C 时, 硅(100)晶面上的二氧化硅腐蚀深度随腐蚀时间亦成线性关系(由于数据的性质与文献 [10] 中类似, 腐蚀深度和腐蚀宽度对时间的作图都略去). 不同条件下硅和二氧化硅的腐蚀速率以及根据公式 (1) 求得的相应的表观活化能, 结果归纳在表 1 中. 出人意料的是硅在 38.2 °C 的溶液中腐蚀时, 腐蚀深度并不随腐蚀时间呈线性增长关系(图 2a). 实验中, 在硅/溶液界面观察到大量的气泡. 参考 Palik 等的工作<sup>[11]</sup>, 这些气泡可能是氢气. 对实验体系中的物种进行分析可知, 最有可能形

表 1 硅(100)晶面上的硅和二氧化硅在不同条件下的横向和纵向腐蚀速率以及相应的表观活化能

Table 1 Summary on the lateral and longitudinal etching rates of Si and thermal SiO<sub>2</sub> on the (100) surface under different conditions and the corresponding apparent activation energies

Temperature/°C	Longitudinal etching rate/(nm/min)			Lateral etching rate/(nm/min)		
	Air saturated		Oxygen free	Air saturated		Oxygen free
	Si	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
20.6	0.57 ± 0.12	1.56 ± 0.04	6.7 ± 0.1	1.2 ± 0.3	7.8 ± 0.5	26.9 ± 1.2
26.2	0.69 ± 0.14	1.79 ± 0.03	8.7 ± 0.1	2.2 ± 1.6	9.0 ± 1.4	33.8 ± 1.4
30.2	1.11 ± 0.11	2.45 ± 0.04	10.6 ± 0.1	3.1 ± 0.6	14.1 ± 1.9	34.2 ± 1.9
34.1	1.34 ± 0.15	3.92 ± 0.04	11.7 ± 0.3	4.9 ± 1.1	17.8 ± 1.8	32.8 ± 2.2
$E_a$ /(kJ/mol)	56 ± 12	59 ± 11	33 ± 4	85 ± 18	54 ± 15	

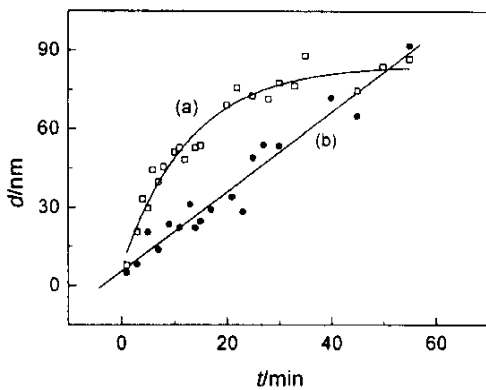


图 2 空气饱和溶液(38.2 °C)中硅腐蚀深度对腐蚀时间的曲线

a. 在静止溶液中得到的; b. 在搅拌溶液中得到的.

Fig. 2 The etched depth of silicon vs the immersion time in air-saturated solution at 38.2 °C

a. In static solution; b. In stirred solution.

成气体的就是氢离子的还原反应. 在溶液充分搅拌的情况下, 硅的腐蚀深度和腐蚀时间则又呈现线性关系(图 2b). 此时, 硅表面只观察到少量气泡. 图 1b 的斜率是(1.52 ± 0.12) nm/min, 图 1a 开始的直线部分的斜率是(5.38 ± 0.31) nm/min. 这些结果表明, 气泡首先促进硅的腐蚀; 但随着气泡在界面的聚集, 硅的进一步的腐蚀受到了阻碍. 我们认为, 在较高温度下, 气体的产生速度增加及其在溶液中的溶解度下降, 使得气泡容易在界面形成. 气泡在表面造成的不均匀性加快了腐蚀的进行. 但是, 当界面聚集很多的气泡时, 则会形成一层气膜, 使得硅表面不再和溶液接触, 从而阻止了腐蚀反应. 在搅拌的溶液中, 生成的气体不易在表面形成气泡, 因而对腐蚀的影响表现得不明显. 在较低温度时, 气体的生成比较慢且在溶液中的溶解度较大, 所以腐蚀深度和腐蚀时间仍表现为线性关系.

图 3a 是二氧化硅在静止溶液( 38.2℃ )中腐蚀宽度对腐蚀时间的曲线,其斜率为( 33 ± 3 )nm/min; 图 3b 是硅在静止溶液( 38.2℃ )中腐蚀宽度对腐蚀

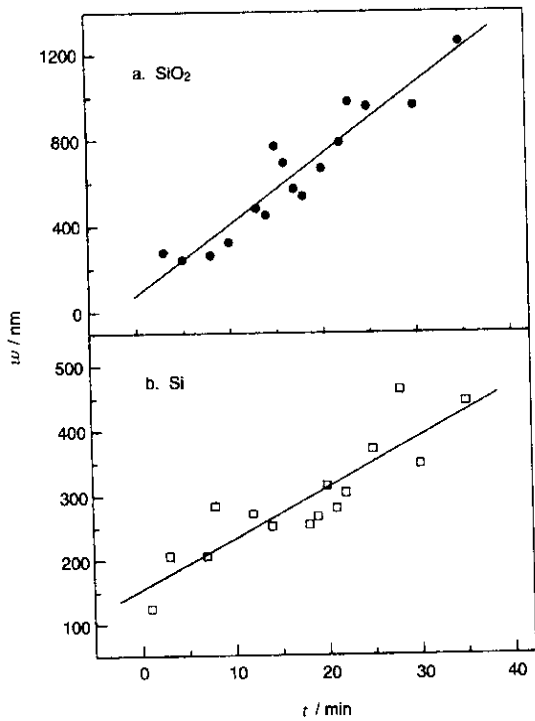


图 3 空气饱和的、静止的溶液( 38.2℃ )中腐蚀宽度对腐蚀时间的曲线

Fig. 3. The etched width of silica vs the immersion time in static air-saturated solution at 38.2℃

时间的曲线,其斜率为( 8 ± 2 )nm/min. 虽然数据波动比较大,但是两条曲线都呈现比较好的线性关系. 硅和二氧化硅在其他条件下的横向腐蚀速率以及根据公式( 1 )求得的相应的表观活化能总结在表 1 中. 横向腐蚀速率相对纵向腐蚀速率有较大的误差,这是 AFM 的横向分辨率低于纵向分辨率的结果. 从表中的腐蚀速率看,二氧化硅在无溶解氧的溶液中的腐蚀速率并不明显随温度的升高而增大,这可能是由于在腐蚀速率达到约 30 nm/min 时,界面物质的扩散是反应的控制因素. 尽管硅和二氧化硅的横向腐蚀速率均大于纵向腐蚀速率,但在实验误差范围内,由横向腐蚀速率和纵向腐蚀速率得到的表观活化能没有差别. 这表明横向和纵向腐蚀的决速步是一样的.

比较硅( 100 )和硅( 111 )<sup>[10]</sup>晶面上硅的纵向腐蚀速率发现( 为了便于比较,我们把已经报导过的( 111 )晶面上的结果列在表 2 中 ):溶液中有溶解氧时( 100 )晶面上硅的纵向腐蚀速率比( 111 )晶面上的纵向腐蚀速率要大. 文献 [ 12 ,13 ]中的结果表明,硅( 111 )晶面在含氟的溶液中腐蚀后,得到理想的( Si - H )终止表面,而硅( 100 )晶面在含氟的溶液中腐蚀后,得到的是( Si - H<sub>n</sub>, n = 1, 2, 3 )终止表面<sup>[14]</sup>. ( Si - H<sub>n</sub>, n = 2, 3 )的腐蚀要比( Si - H )快几个数量级<sup>[15,16]</sup>. 因此,我们得到硅( 100 )晶面上的纵向腐蚀

表 2 硅( 111 )晶面上的硅和二氧化硅在不同条件下纵向腐蚀速率以及相应的表观活化能

Table 2 Summary on the longitudinal etching rates of Si and SiO<sub>2</sub> on the ( 111 ) surface at different conditions and the corresponding apparent activation energies

	$E_a / ( \text{kJ/mol} )$	Temperature/℃	Etching rate/( nm/min )
Si( 111 ) Air-saturated	46 ± 5	21.4	0.45 ± 0.03
		24.9	0.65 ± 0.16
		30.1	0.81 ± 0.11
		38.5	1.28 ± 0.13
Si( 111 ) Oxygen-free		29.6	0.08 ± 0.06
SiO <sub>2</sub> Air-saturated	55 ± 8	22.7	1.2 ± 0.1
		26.6	1.4 ± 0.1
		30.9	1.8 ± 0.2
		34.6	2.8 ± 0.3
SiO <sub>2</sub> Oxygen-free	38 ± 3	22.0	7.5 ± 0.1
		25.7	9.1 ± 0.5
		30.3	10.9 ± 0.4
		34.8	14.0 ± 0.4

Taken from Ref.[ 10 ]. The data are listed here only for the convenience of comparison.

速率比硅(111)晶面上的速率大是合理的<sup>[16]</sup>. 在无溶解氧的溶液中(111)晶面上硅的腐蚀几乎完全停止了<sup>[10,17]</sup>;而(100)晶面上的硅仍以 $(0.79 \pm 0.28) \text{ nm/min}$ 的速率继续腐蚀(30.2℃),同样是由于(100)晶面上存在 $(\text{Si}-\text{H}_n, n=2,3)$ 的缘故.

在无溶解氧的溶液中(111)晶面上生长的热氧化二氧化硅的腐蚀<sup>[10]</sup>比(100)晶面上生长的热氧化二氧化硅的腐蚀快. Taft发现(111)晶面上生长的热氧化二氧化硅的密度比(100)晶面上生长的热氧化二氧化硅的密度小<sup>[18]</sup>. 这种密度的差异可能是腐蚀速率差异的直接原因. 在有溶解氧的溶液中,(111)晶面上生长的热氧化二氧化硅的腐蚀<sup>[10]</sup>比(100)晶面上生长的热氧化二氧化硅的腐蚀慢. 这也许表明氧和腐蚀反应的中间体<sup>[10,19]</sup>在低密度的二氧化硅表面作用更为有效,因而,氧对(111)晶面上热氧化二氧化硅腐蚀的阻止作用<sup>[10,17]</sup>更为明显. 值得注意的是,尽管(100)和(111)晶面上硅和二氧化硅的腐蚀速率有差异,其相应的表观活化能却都很接近,这说明在两种晶面上的硅和二氧化硅的腐蚀反应的决速步是一样的.

#### 4 结 论

报导了在不同条件下40%氟化铵的水溶液中硅(100)晶面上的硅和二氧化硅纵向和横向腐蚀速率以及相应的表观活化能. 通过比较硅(100)和(111)晶面上的结果得到一个结论:腐蚀速率差别很显著,但是相应的表观活化能却很接近. 在38.2℃时,硅(100)晶面上硅腐蚀过程中产生的气泡开始时促进硅的腐蚀,但随着气泡在表面的积累,阻止硅的腐蚀.

#### 参 考 文 献

[1] Suzuki T, Adachi S. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 1994, **33** :

5599

- [2] Nakamura K, Kurokawa A, Ichimura S. *Thin Solid Films*, 1999, **343-344** :361
- [3] Bukharaev A A, Nurgazizov N I, Mozhanova A A, et al. *Russ. Microelectron.*, 1999, **28** :330
- [4] Allongue P, Kieling V, Gerischer H. *Electrochim. Acta*, 1995, **40** :1353
- [5] Koker L, Kolasinski K W. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105** :3864
- [6] Matsumura M, Fukidome H. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** :2683
- [7] Hoffmann P M, Vermeir I E, Searson P C. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** :2999
- [8] Jakob P, Chabal Y J. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95** :2897
- [9] Campbell S A, Cooper K, Dixon L, et al. *J. Micromech. Microeng.*, 1995, **5** :209
- [10] Ouyang J H, Zhao X S, Li T, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** :4315
- [11] Palik E D, Glembocki O J, Heard I Jr. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134** :404
- [12] Higashi G S, Chabal Y J, Trucks G W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56** :656
- [13] Watanabe S, Nakayama N, Ito T. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59** :1458
- [14] Nakamura M, Song M B, Ito M. *Electrochim. Acta*, 1996, **41** :681
- [15] Kaji K, Yau S L, Itaya K. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78** :5727
- [16] Thanh V Le, Bouchier D, Hincelin G. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87** :3700
- [17] Ouyang J H, Wu N Z, Zhao X S. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2004, **20** :612
- [18] Taft E A. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125** :968
- [19] Knotter D M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** :4345