

文章编号: 1001-3806(2006)03-0235-03

准分子激光电化学刻蚀硅的刻蚀质量研究

龙芋宏^{1,2}, 熊良才¹, 史铁林^{1*}, 柳海鹏¹

(1. 华中科技大学 机械科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 桂林电子工业学院 机电与交通工程系, 桂林 541004)

摘要: 为了解决现有硅刻蚀工艺中存在的刻蚀质量等问题, 采用激光加工技术和电化学加工技术相结合的工艺对硅进行了刻蚀, 研究了该复合工艺的工艺特性。实验中采用 248nm KrF 准分子激光作光源聚焦照射浸在 KOH 溶液中的阳极 n-Si 上, 实现激光诱导电化学刻蚀。在实验的基础上, 研究了激光电化学刻蚀 Si 的刻蚀孔的基本形貌, 并对横向刻蚀和背面冲击等质量问题进行了分析。结果表明, 该工艺刻蚀的孔表面质量好、垂直度高; 解决了碱液中 Si 各向异性刻蚀的自停止问题, 具有加工大深宽比微结构的能力; 也具有不需光刻显影就能进行图形加工的优越性。

关键词: 激光技术; 光电化学; 准分子激光; 刻蚀; 硅

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

The quality study on excimer laser-induced electrochemical etching of silicon

LONG Yu-hong^{1,2}, XIONG Liang-cai¹, SHI Tie-lin¹, LIU Hai-peng¹

(1. School of Mechanical Science and Engineering, HUST, Wuhan 430074, China; 2. Department of Electronic Machinery and Transportation Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: To solve some problems of silicon etching technique, laser electrochemical etching process, which combines laser direct etching process and electrochemical etching process, is adopted to etch silicon. The characteristic of compound etching technique is investigated. The experiments of micromachining silicon by laser-induced electrochemical etching are carried out with a 248nm KrF excimer laser as light source and KOH solution as electrolyte. Based on the experimental results, basic etching silicon appearances by laser electrochemical etching are researched and the quality problems of transverse effect on etching surface and impacting effect on back surface are analyzed. The quality and verticality of cavities by the techniques are good. At the same time, the etching stop of silicon anisotropic etching in alkaline solution is revealed in the process. As a result, it possesses the ability of machining big aspect ratio microstructure. Besides, this process can transfer pattern without mask.

Key words: laser technique; light electrochemistry; excimer laser; etching; silicon

引 言

准分子激光直刻工艺具有分辨率高、热影响区小等优点。但对某些应用, 其工艺产生的热影响区、沉积等问题不容忽视。相对普通湿法刻蚀而言, 电化学刻蚀工艺环境友好、温度较低、损伤小、刻蚀速率高、深宽比高^[1]。而碱液电化学刻蚀硅中各向异性刻蚀限制了刻蚀深宽比。鉴于两种工艺各自的优缺点, 人们提出一种将两者相结合的新型复合工艺——激光电化学刻蚀。激光照射电极后会产生一系列光、热、非线性效应, 使光照区内的电化学反应速度加快。1992年, 吉

林大学 ZHANG 等人利用激光诱导湿刻, 实现了 GaAs 的图形转换^[2]。KOHL 等用光电化学刻蚀工艺加工出无应力 Si 微悬臂梁结构^[3]。SONG 等人用 Ar⁺ 激光诱导实现了 HF 中 n-Si 的刻蚀^[4]。利用激光进行半导体等材料的刻蚀, 显示了广泛的应用前景^[5~8]。

作者用聚焦 248nm 准分子激光束对 KOH 中 n-Si 样品进行刻蚀, 研究了该工艺中激光参数和电化学条件对刻蚀孔质量特性的影响, 并对激光诱导电化学刻蚀硅的实验结果进行了分析。激光电化学复合加工克服了激光直刻中造成的对基底材料的热应力和机械损伤以及在加工区加工材料的重新沉积。同时, 该工艺采用较低浓度的碱性刻蚀液, 避免了剧毒的 HF 溶液; 采用高能激光束, 解决了碱液中 Si 刻蚀的自停止问题, 具有加工大深宽比微结构的能力。

1 实验条件与过程

准分子激光电化学刻蚀硅的实验装置示意图如图 1 所示。主要设备有: Lumonics 公司的 PM-848 型准分

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2002AA421190); 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2003CB716207); 国家自然科学基金资助项目 (50405033)

作者简介: 龙芋宏 (1974-), 女, 博士研究生, 研究方向为微制造技术。

* 通讯联系人。E-mail: tlshi@public.wh.hb.cn

收稿日期: 2005-05-17; 收到修改稿日期: 2005-06-14

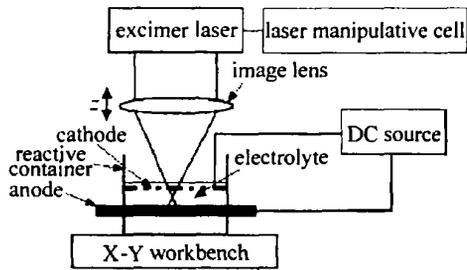


Fig 1 Schematic view of laser induced wet electrochemical etching into Si. 子激光器、激光加工系统、电化学反应池、直流稳压电源、电参数检测系统、高倍光学显微镜、计算机图像采集系统和表面轮廓测试仪。激光器的工作介质为 KrF , 波长为 248nm ; 激光光斑的形状和大小由掩模和透镜成像比例来决定。实验材料: $n\text{-Si}$, 晶向为 $\langle 100 \rangle$, 厚度 $430\mu\text{m}$; 丙酮溶液, 用来清洗试件表面; 腐蚀液为不同浓度的 KOH 水溶液。样片清洗后固定到三维工作台上的样品池中, 激光通过聚焦照射到样品表面。显微镜和图像采集系统观察和分析刻蚀样品表面; 表面轮廓测试仪测量刻蚀深度。整个实验在空气环境中进行。

电化学反应池采用“两电极”的结构形式, 阴极形状为网状结构。硅片作为阳极浸没在电解池中, 激光聚焦后照射到阳极表面上。外加电压由直流稳压源供给。化学溶液的液膜厚度控制在 1mm 左右为宜。

2 实验结果和讨论

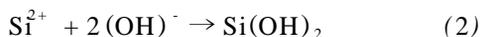
2.1 准分子激光电化学刻蚀的基本原理

激光电化学复合工艺中, 存在激光直刻和电化学刻蚀两种作用, 除此之外, 还同时存在复合工艺的耦合作用。耦合作用主要源于激光光电化学反应。

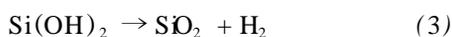
当激光束照射到溶液中的 Si 表面时, 大于带隙能的激光光子在表面产生大量的电子-空穴对。对于 $n\text{-Si}$, 由于表面的多数载流子-电子会转移到溶液的离子能级上直至系统平衡, 这样 Si 表面产生一个由内向外的电场, 导致 Si 表面能带向上弯曲。这时空穴被驱赶扩散到表面。表面的 Si 原子获得空穴后使其上升为较高的氧化态^[9], 反应式为:



接着, Si^{2+} 与 OH^- 结合生成氢氧化物:



随后, $\text{Si}(\text{OH})_2$ 放出氢气并形成 SiO_2 :



反应式可写为:



同时, SiO_2 不易溶于碱, 它阻止反应的进行。激光直刻破坏反应的 SiO_2 氧化膜, 使反应继续进行。在激光的照射下, 空穴连续不断地送到反应界面, 使生成 SiO_2 和被刻蚀同时进行, 反应需要的 OH^- 由水离解

$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 2(\text{OH})^-$ 提供^[10]。

另外, 耦合作用还有以下方面: (1) 溶液一定程度上限制了激光刻蚀过程中材料微粒从刻蚀孔向外喷出, 加大了激光刻蚀过程中产生的冲击作用, 使激光脉冲对材料的刻蚀作用增强; (2) 激光的冲击作用下, 光斑附近液层产生局部扰动, 加快了传质速度, 使孔局域电化学反应速度加快。

2.2 硅刻蚀的基本形貌

激光电化学刻蚀硅的表面形貌如图 2 所示。实验条件为: 2.336mm 孔径掩模, 脉冲能量为 200mJ , 脉冲频率为 20Hz , 外加电压为 5V , 溶液质量分数为 20% , 脉冲个数为 $500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000$ 。

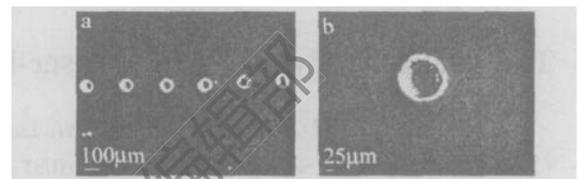


Fig 2 Images of etching cavity on the surface of silicon a—the whole image of etching cavities b—the blown-up image of single etching cavity

由图可知, 刻蚀孔呈规则圆形, 孔周围只有极少量材料微粒的沉积。样品表面只有在刻蚀光斑处有明显的刻蚀深度。这是因为, 在 KOH 电化学刻蚀中, 若给硅施加一定的阳极偏压, 硅片表面就会产生 SiO_2 钝化膜, SiO_2 保护硅片免受 KOH 刻蚀。而刻蚀光斑处, SiO_2 被激光刻蚀掉, 使得新的硅材料继续参与电化学刻蚀。这样, 激光的直刻和电化学刻蚀都只在光斑处进行。

图 3 为刻蚀孔的截面轮廓形貌, 从图中可知, 刻蚀

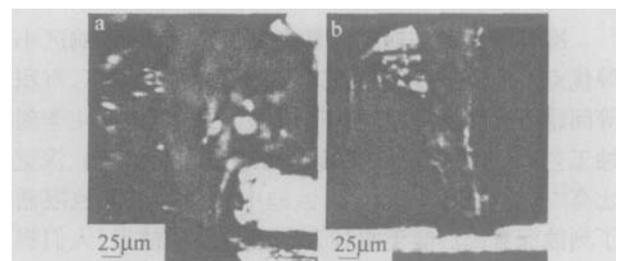


Fig 3 Images of etching cavity on the section of silicon a—the sectional contour image of sample 1 b—the sectional contour image of sample 2

孔截面轮廓有较好的垂直度。这是因为, 在刻蚀工艺中, KOH 刻蚀是各向异性刻蚀, $\langle 100 \rangle$ 晶面深度方向上的刻蚀速率远大于其它晶向的刻蚀速率, 且不断生成的 SiO_2 只有深度方向上的被激光刻蚀掉, 新露出的硅继续参与 KOH 刻蚀反应, 而其它方向上的硅被 SiO_2 保护, 这样, 整个刻蚀过程就只沿深度方向发展。

另外, KOH 对硅的刻蚀速率比准分子激光对硅的刻蚀速率小得多, 而电化学刻蚀又被不断生成的 SiO_2 所阻止, 因此, 激光的刻蚀作用在整个刻蚀过程中占主

要比分,刻蚀孔的截面形状主要由激光的刻蚀特性来决定。图中刻蚀孔的截面轮廓形状类似于高斯曲线,这正是由于准分子激光光强呈高斯分布所决定的。

图3中孔的深宽比已远超过KOH刻蚀硅的最大深宽比0.707。因此,激光与电化学的耦合作用,使刻蚀过程只沿深度方向发展,这样,刻蚀工艺就具备加工大深宽比微结构的能力。

2.3 刻蚀表面的横向影响

孔周围有时会有圆环形的亮区,如图4所示,这是

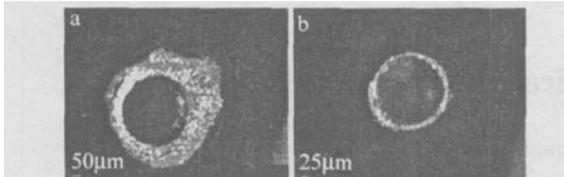


Fig 4 Images of transverse effect zone on the surface of silicon

a—5.308mm circular cover model b—2.336mm circular cover model

因为孔周围材料被刻蚀,本文中称之为刻蚀表面的横向影响。实验中,若激光脉冲能量或频率过高,激光的较大热效应会向孔周围传播,引起孔周围材料和溶液的温升,加快孔周围的电化学反应速率。同时,增大的激光冲击作用也会引起光斑处溶液的波动,加快了传质使电化学反应加剧。另外,较高的脉冲能量和频率也会加剧溶液波动,导致溶液散射激光而刻蚀掉孔周围的 SiO_2 ,使新露出的硅被KOH刻蚀。

上述可知, SiO_2 钝化膜被破坏导致了横向影响,而激光的热效应和冲击是引起这些现象的关键因素。图4为采用5.308mm和2.336mm孔径掩模进行刻蚀对比实验的结果。从图中可知,2.336mm掩模加工的刻蚀表面横向影响较小。掩模孔径越小,刻蚀光斑的能量越小,因此,降低激光光斑能量可减小表面横向影响。同样,减小激光脉冲频率也能减小横向影响。

2.4 刻蚀背面的冲击影响

刻蚀孔的背面有时存在材料崩离后的不规则凹坑,如图5所示。凹坑是在剧烈的冲击力(由内向外)

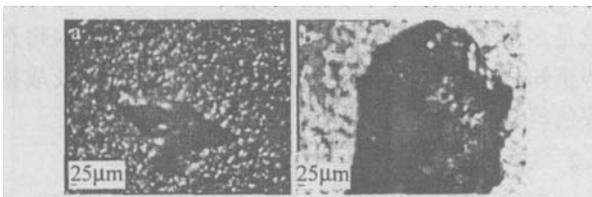


Fig 5 Images of impactive effect on the back of silicon

a—the impactive effect image of sample 1 b—the impactive effect image of sample 2

作用下造成的。激光照射下,硅吸收强烈的脉冲光能使材料瞬间汽化成稠密的热等离子体。这将造成该处材料体积急剧膨胀,在受到周围基体束缚的情况下被刻蚀材料会以不同状态从刻蚀口喷出,其中基体的反作用力是实现刻蚀去除的原动力。体积暴胀与瞬间喷

射都会引起激波。而且,溶液的限制作用使得这种激波的作用成倍地增加,这使得溶液中激光脉冲对材料的刻蚀作用增强。同时,激波在材料中传播并且在硅片的背面形成张力脉冲,若足够大便会引起材料的微观断裂。而孔底厚度变薄时冲击极易导致材料崩离。另外,激光瞬间加热会在加工区形成较大的温度梯度,导热能力有限的脆性硅也易在微区造成热脆性破坏。

激光脉冲频率和输出能量增加都会加剧材料的破坏。因此,尽量采用较小激光脉冲能量和频率,以利于减小硅片的破坏。

3 结论

在实验结果的基础上较详细分析了准分子激光电化学刻蚀硅工艺的特性。在刻蚀表面上,刻蚀孔的孔形好,孔周围没有明显的材料微粒残留,横向影响也较小。减小激光的能量和溶液的波动,可减小刻蚀表面的横向影响。激光的冲击作用容易产生材料崩离。采用较小的激光脉冲能量和频率,有利于减小背面的冲击破坏。复合工艺中,准分子激光直刻在整个刻蚀中占主要比分,这使得该工艺具备加工大深宽比微结构的能力,同时,也具有不需光刻显影就能进行图形加工的优越性。

参考文献

- [1] DATTA M, ROMANKW L. Application of chemical and electrochemical micromachining in electronics industry [J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(6): 285~292
- [2] ZHANG Y Sh, DNG T, REN L F. Transferring image to GaAs in excimer laser induced aqueous etching [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1992, 19(9): 663~667 (in Chinese).
- [3] KOHL P A. Photoelectrochemical etching of semiconductors [J]. *BM Journal of Research and Development*, 1998, 42(5): 629~637.
- [4] SONG D Y, GUO B Z, LIB T. Properties of Ar^+ laser-induced wet etching into Si [J]. *Laser Technology*, 1999, 23(3): 190~193 (in Chinese).
- [5] LU H P, ZHOU Y H, XDNG L C *et al* Experimental study on transverse affect zone in excimer laser direct etching [J]. *Laser Technology*, 2005, 29(2): 132~134 (in Chinese).
- [6] NOWAK R, METEV S. Thermochemical laser etching of stainless steel and titanium in liquids [J]. *App1 Phys*, 1996, A63(2): 133~138.
- [7] LU H P, ZHOU Y H, XDNG L C *et al* Experimental study on electrochemical characteristics of metal in excimer laser-enhanced processes [J]. *Applied Laser*, 2004, 24(4): 200~202 (in Chinese).
- [8] SHAFEEV G A, OBRAZTSOVA E D, PMENOV S M. Laser-assisted etching of diamonds in air and in liquid media [J]. *Materials Science and Engineering*, 1997, B46(1~3): 129~132.
- [9] HUTION R S, PORT SN, SCHIFFR N D J *et al* Photoelectrochemical imaging of the etching and passivation of silicon in aqueous KOH [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 418(1~2): 153~158.
- [10] NEMROVSKY Y, EL-BAHAR A. The non equilibrium band model of silicon in TMAH and in anisotropic electrochemical alkaline etching solutions [J]. *Sensors and Actuators*, 1999, 75(3): 205~214.