

化学蚀刻单晶硅及其表面形貌研究

樊丽梅, 文九巴, 赵胜利, 祝要民

(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

[摘要] 采用酸碱两种不同的化学蚀刻液对单晶硅表面进行蚀刻, 通过扫描电镜(SEM)对其形貌进行了表征, 考察了蚀刻液浓度、蚀刻时间及温度对表面形貌的影响。结果表明, 在 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 溶液中, 20°C 时用 $2.81\text{mol/L HF} + 18.81\text{mol/L HNO}_3$ 反应 5min 或 $2.67\text{mol/L HF} + 17.85\text{mol/L HNO}_3$ 反应 15min, 制得了硅片表面腐蚀坑大小适中、分布均匀的多孔状表面; 在 KOH 水溶液中, 50°C 时在 33% 的 KOH 水溶液中反应 10min 获得了表面积大、分布均匀的绒状表面。

[关键词] 化学蚀刻; 单晶硅片; 表面形貌

[中图分类号] TG172

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0019-03

Chemical Etching on Single-crystalline Silicon Slice and its Surface Morphology

FAN Li-mei, WEN Jiu-ba, ZHAO Sheng-li, ZHU Yao-min

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

[Abstract] Acid-etching and alkali-etching methods were used to etch on single-crystalline silicon slice and the influence of temperature, time and solution concentration on the surface morphology was explored. The results show that at 20°C the porosities etched by $2.81\text{mol/L HF} + 18.81\text{mol/L HNO}_3$ for 2 minutes, and $2.67\text{mol/L HF} + 17.85\text{mol/L HNO}_3$ for 15 minutes are well-proportioned. The textures obtained at 50°C by 33% KOH with reaction for 10 minutes have good surface morphology.

[Key words] Chemical etching; Single-crystalline silicon slice; Surface morphology

0 引言

硅蚀刻技术在光电子器件^[1]、压电阻^[2]、量热光检测^[3]、基因芯片^[4]等多种领域均有广泛应用。化学蚀刻因其方法简单、操作容易、适合于大面积硅片蚀刻和大规模生产的特点倍受关注。谢书银^[5]成功研制了一套硅片化学腐蚀新工艺, 研磨硅片表面腐蚀 $5 \sim 7\mu\text{m}$, 可去除重金属离子, 大大提高了硅片的机械强度, 并采用化学腐蚀打毛工艺, 显著改变了硅片与镍的结合性能。孙晓峰等^[6]采用酸腐蚀法成功在硅片上制备出减反射效果良好的绒面, 增加了太阳能电池吸收光的能力。硅片在蚀刻液中的腐蚀速率受许多因素影响, 本文从蚀刻时间、蚀刻液浓度和温度三方面考察了 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混合液及 KOH 水溶液两种蚀刻液对单晶硅的蚀刻行为, 并对其表面形貌进行了分析。

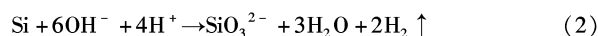
1 试验原理及方案

硅片在电解质水溶液中的腐蚀是一个电化学过程。硅片表

面由于存在微区杂质浓度的差异或局部微小缺陷及损伤, 因此在电解质溶液中各个区域出现电位差。杂质浓度高的微区或缺陷损伤处电位较低, 而相邻区域电位较高, 这样在硅片表面形成许多微电池, 依靠微电池反应使硅表面不断被腐蚀。在酸性和碱性溶液中硅的电化学反应不同, 在 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混合液中整个反应为^[7]:



而在 KOH 溶液中反应为^[8]:



由于碱性溶液中 H^+ 浓度极为微量, 阴极反应十分微弱, 所以硅在 KOH 溶液中腐蚀速度比在 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 溶液中慢得多。试样采用晶向 $[100]$ 、厚度 $625\mu\text{m}$ 、电阻率 $1.65 \sim 3.85\Omega \cdot \text{cm}$ 的单面抛光 p 型单晶 Si 片。首先将硅片放入配制好的清洗液 (H_2SO_4 与 H_2O_2 的体积之比为 3:1) 中, 室温浸泡 1h, 蒸馏水冲洗后, 于沸水中煮 10min, 再用二次去离子水冲洗, 晾干后放入干燥器中备用。

选用两种蚀刻液, 一种是 70% 的 HNO_3 、40% 的 HF 和去离子水按一定比例混合而成; 另一种是 KOH 水溶液。为保证表面腐蚀的均匀性, 腐蚀过程在超声波清洗槽中进行。腐蚀结束后, 用大量蒸馏水冲洗, 然后在沸水中煮 10min, 再用二次去离子水在超声波清洗槽中洗净, 晾干。试验中 H_2SO_4 、 H_2O_2 、 KOH 、 HF 和 HNO_3 均为分析纯。利用扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-5610LV) 对硅片表面形貌进行了表征。

[收稿日期] 2006-10-13

[基金项目] 河南省教育厅自然科学计划项目 (2006430005)

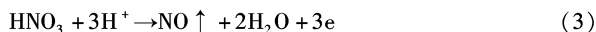
[作者简介] 樊丽梅 (1981-), 女, 河南焦作人, 在读硕士, 研究方向为生物芯片。

2 结果与讨论

2.1 蚀刻时间对硅片表面形貌的影响

2.1.1 HF + HNO₃ 混合液蚀刻

首先考察了在 HF + HNO₃ 中,反应时间对硅片表面形貌的影响。试验过程中,硅片表面产生大量气泡,反应剧烈时气体呈棕色,主要发生如下反应^[5]:



释放出的气体中含有少量 NO。另外,还发现剧烈反应时硅片成块状脱落,主要是大量气泡溢出时产生较大应力造成的。图 1 为室温、不同反应时间下,在 2.81mol/L HF + 18.81mol/L HNO₃ 混合液中蚀刻硅的表面形貌。可以看出,在该蚀刻液中,

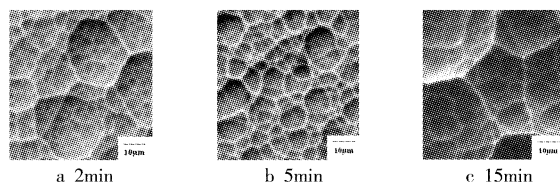


图 1 2.81mol/L HF + 18.81mol/L HNO₃ 中反应时间对硅片表面形貌的影响

Figure 1 Surface morphology of silicon etched with 2.81mol/L HF + 18.81mol/L HNO₃ at 20°C

硅表面整体均呈多孔状。反应 2min 时硅表面产生了大量的蚀刻坑,蚀刻坑较浅且出现一些微小的细孔,并呈现出硅的晶格形状,这是由于晶格边界区域具有较低的势垒和较高的化学活性,最容易受到离粒子的攻击^[9]。随着反应时间增加,腐蚀坑逐渐变深,部分细孔由于进一步腐蚀而消失,腐蚀坑相互连接形成网状,如图 1b 所示,这与胡明等^[7]得到的结果一致。当反应时间进一步增加至 15min,蚀刻坑明显变大变深,绝大部分孔呈现出硅的晶格形状,细孔再次出现,且孔径尺寸由 2min 时的 1~5µm 增加至 15min 的 10~30µm。由此可见,使用 2.81mol/L HF + 18.81mol/L HNO₃ 蚀刻液,室温时反应 5min 得到的硅表面形貌较好,腐蚀坑大小适中、分布均匀。

2.1.2 KOH 水溶液蚀刻

在 KOH 蚀刻液中,由于溶液中 H⁺ 浓度极为微量,反应速率较慢,硅片表面产生少量细小的气泡,且溢出量随时间增加而减少。图 2 为在 28% KOH 水溶液、50℃、不同反应时间条件下所得硅的表面形貌。可见,硅表面呈绒面状,反应时间 30min 时

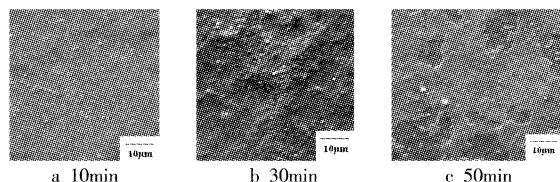


图 2 在 28% KOH 水溶液中,反应时间对硅片表面形貌的影响

Figure 2 Surface morphology of silicon etched with 28% KOH at 50°C 表面出现腐蚀颗粒堆积,分布不如 10min 时均匀,且颗粒粗大表面不平整。反应 50min 时,表面无明显腐蚀颗粒,但出现部分硅层脱落,这是由于随反应进行,H⁺ 逐渐耗尽,反应停止,由于硅片本身存在大量势垒较低、化学活性较高的缺陷,最易受到离粒

子的攻击,所以出现部分硅层脱落,如图 2c。可以看出,反应时间为 10min 时,用 28% 的 KOH 水溶液制得的绒面较平整,表面质量较好。

2.2 蚀刻液浓度对硅片表面形貌的影响

2.2.1 HF + HNO₃ 混合液蚀刻

在 HF + HNO₃ 混合液中,用水稀释可降低溶液中 H⁺ 浓度,减缓反应速率。试验中发现,硅片表面气泡溢出量随浓度减小而明显变少,未发现棕色气体溢出及块状硅片脱落。图 3 为不同浓度 HF + HNO₃ 溶液室温反应 15min 的硅片表面形貌。可

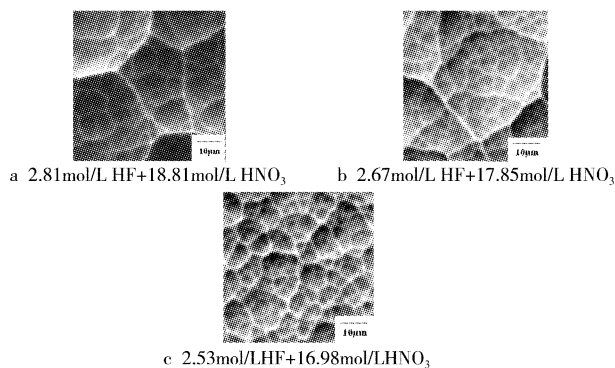


图 3 HF + HNO₃ 中蚀刻液浓度对硅片表面形貌的影响

Figure 3 Surface morphology of silicon etched with HF + HNO₃ at 20°C for 15 minutes

见:2.81mol/L HF + 18.81mol/L HNO₃ 蚀刻的硅片表面极不平整,腐蚀坑大且深,如图 3a 所示。当浓度稀释为 2.67mol/L HF + 17.85mol/L HNO₃,腐蚀坑明显变浅,大小无特殊变化。随浓度进一步稀释至 2.53mol/L HF + 16.98mol/L HNO₃ 时,腐蚀坑明显变小,该现象表明:反应先由纵深开始再横向发展。可见:20℃ 时在 2.53mol/L HF + 16.98mol/L HNO₃ 蚀刻液中反应 15min 获得的硅片表面形貌较好,腐蚀坑大小深度适中、分布均匀。

2.2.2 KOH 水溶液蚀刻

在 KOH 水溶液中,硅的腐蚀速率随浓度增加先增大后减小。图 4 为 50℃ 时不同浓度 KOH 水溶液蚀刻 10min 硅片的表面形貌。可见,浓度为 28% 时,腐蚀颗粒细小,分布均匀,但出

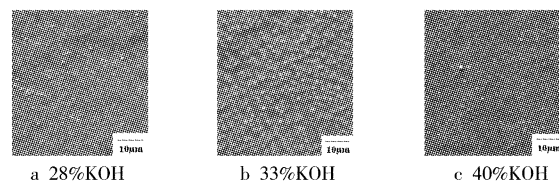


图 4 KOH 水溶液中蚀刻液浓度对硅片表面形貌的影响

Figure 4 Surface morphology of silicon etched with KOH at 50°C for 10 minutes

现晶格形状浅坑,表面不平整,这主要是由于该区域势垒较低、化学性质活泼,易受腐蚀。当浓度增加至 33% 时,腐蚀颗粒粗大,绒面非常明显,且未出现浅坑。随浓度继续增加至 40%,只有少数细小颗粒散布于表面,未呈现出绒面。可见,50℃ 时用 33% KOH 水溶液反应 10min 获得的硅片表面平整,绒面明显,表面形貌较好。

2.3 蚀刻温度对硅片表面形貌的影响

图5为28% KOH水溶液在不同温度下,反应10min后硅的表面形貌。可以看出,温度为20℃时,表面有少量分布不均的颗粒。随蚀刻温度升高,腐蚀颗粒更加细小,稍有增多,表面出现少量腐蚀浅坑,如图5b所示。当蚀刻温度增加至80℃,表面几乎未出现细小颗粒,腐蚀浅坑增多加深。可见,在28%的KOH、50℃条件下反应10min获得的绒面较明显。

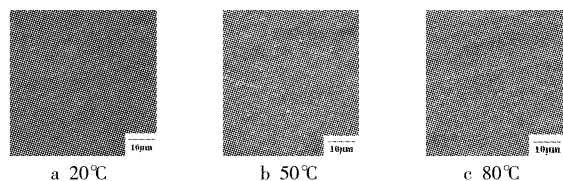


图5 KOH水溶液中蚀刻温度对硅片表面形貌的影响
Figure 5 Surface morphology of silicon etched with 28% KOH for 10 minutes

我们还用2.67mol/L HF + 17.85mol/L HNO₃混合液考察温度对硅片蚀刻的表面形貌影响。当温度升高至30℃,反应十分剧烈,硅片完全溶解,表明温度对HF + HNO₃蚀刻硅的影响较大。

3 结论

采用酸、碱两种不同的化学蚀刻液考察了蚀刻液浓度、蚀刻时间及温度对硅片表面形貌的影响。在HNO₃ + HF溶液中,20℃时在2.81mol/L HF + 18.81mol/L HNO₃蚀刻液中反应5min、2.67mol/L HF + 17.85mol/L HNO₃反应15min制得的硅

片腐蚀坑大小适中、分布均匀、表面形貌较好。50℃时,在33% KOH水溶液中反应10min,制得的硅片的腐蚀颗粒分布均匀,绒面明显,表面平整。有希望用于太阳能电池硅片表面织构化或作为生物芯片的载体。

[参考文献]

- [1] Iraj A, Razi F, Rahimi F. Characterization of porous poly-silicon impregnated with Pd as a hydrogen sensor [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 38(1): 36-40
- [2] Buchy, Frank. Silicon sensors lead pressure transmitter technology [J]. Instrument and Control Systems, 2002, 60(2): 37-39
- [3] Frank T, Angloher G, Cozzini C, et al. Textured silicon calorimetric light detector [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(10): 6887-6891
- [4] 余志文, 于军, 徐静平, 等. 基因芯片中的微电子刻蚀技术 [J]. 微电子技术, 2000, 28(6): 37-40
- [5] 谢书银. 硅片化学腐蚀及其在电力半导体器件中的应用 [J]. 电力电子技术, 1999, (3): 48-50
- [6] 孙晓峰, 王海燕, 卢景霄, 等. 大面积多晶硅绒面的制备 [J]. 半导体光电, 2004, 25(3): 197-201
- [7] 胡明, 田斌, 王兴, 等. 化学刻蚀法制备多孔硅的表面形貌研究 [J]. 功能材料, 2004, 35(2): 223-224
- [8] 姜岩峰, 黄庆安, 吴文刚, 等. 硅在KOH中各向异性腐蚀的物理模型 [J]. 半导体学报, 2002, 23(4): 434-439
- [9] Parkhutik V. Porous silicon-mechanisms of growth and applications [J]. Solid-State Electronics, 1999, 43(6): 1121-1141

(上接第15页)

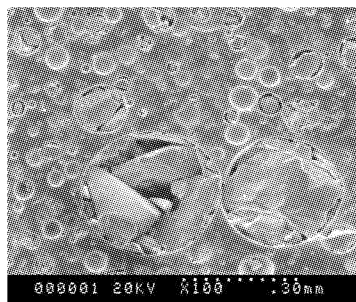


图5 填料为1%超细石墨复合胶粘层的磨损形貌 100×
Figure 5 The wear Figure of epoxy resin composite coating with 1% graphite powder

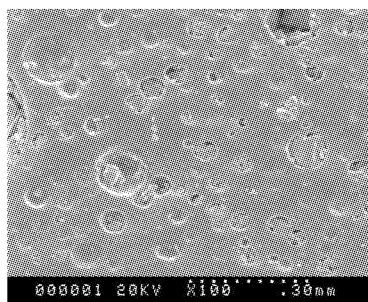


图6 纯环氧胶粘层的磨损形貌 100×
Figure 6 The wear Figure of pure epoxy resin coating

面的作用是一个周期作用的过程: 冲蚀粒子嵌入胶粘层, 又由于其他磨损粒子的冲击破碎, 从胶粘层表面脱落, 随后又有新的冲蚀粒子嵌入。该过程周期性重复, 也就使得胶粘层不断地被破坏, 耐磨性下降, 最后失效。

[参考文献]

- [1] 耿刚强. 非金属材料 [M]. 西安: 西安地图出版社, 2003. 25
- [2] Luo Suzhen. Effect of curing and fillers on slurry erosion behavior of fusion-bonded epoxy powder coating [J]. Wear, 1968, 13(5): 363-374
- [3] 郭艳宏. 环氧树脂高性能化 [J]. 化学工程师, 2003, 5(4): 59-60
- [4] 耿刚强, 官磊. 环氧复合胶粘层的浆体冲蚀磨损性能 [J]. 长安大学学报(自然科学版), 2005, 25(1): 93-96

《表面技术》

欢迎赐稿

E-mail: wjqkbm@vip.163.com

电话: 023-68793154 68792193

地址: 重庆市渝州路33号(400039)