

文章编号:1006-3471(2000)03-0253-05

用规整模板对砷化镓的三维 微结构图形加工刻蚀

黄海苟¹,孙建军¹,叶雄英²,蒋利民¹,罗瑾¹,卢泽生³,董 申³
田中群¹,周兆英^{2*},田昭武^{1*}

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室,化学系,物理化学研究所,福建 厦门 361005;

2. 清华大学精密仪器系,北京 100084;

3. 哈尔滨工业大学精密工程研究所,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以微齿轮图形结构作为规整模板,用约束刻蚀剂层技术对 GaAs 样品表面进行了加工刻蚀.在有捕捉剂 H_3AsO_3 存在的情况下,规则微齿轮图形能够很好地在样品表面复制.刻蚀结果与没有捕捉剂存在时的刻蚀结果做了比较.另外还测试了不同方法制得模板的性能,初步探讨了电化学模板的制作工艺.

关键词: 约束刻蚀剂层技术, GaAs, 捕捉剂, 微加工

中图分类号: O 646

文献标识码: A

微/纳米加工技术对纳米科学及各类微系统的研究和发展具有十分重要的意义.近年来,扫描电化学显微镜技术(SECM)^[1,2]用于表面加工的研究颇受关注,它体现了电化学刻蚀加工技术简便、易于控制的特点,又具有湿法刻蚀的化学选择性,显示了电化学方法在微/纳加工领域的潜能.但是,SECM技术的刻蚀分辨率往往受到刻蚀剂扩散层的严重影响.一般电生刻蚀剂扩散层的有效厚度多为几十微米甚至上百微米,这根本无法满足三维微结构图形加工精度的需要.田昭武等曾提出一种可提高加工分辨率,能对三维微结构图形进行复制加工的新方法——约束刻蚀剂层技术(CEL T)^[3,4],它的基本原理是:利用电化学或光电化学反应在具有高分辨率的复杂三维图形的模板表面产生刻蚀剂,刚产生的刻蚀剂通过与溶液中加入的捕捉剂迅速发生均相反应,以致刻蚀剂几乎无法从模板表面往溶液深处扩散,从而把刻蚀剂紧紧地约束在靠近模板表面轮廓的很小区域内.当模板十分靠近被加工样品的表面时,被约束的刻蚀剂在待加工的表面发生反应,从而被加工出的图形就与模板互补.我们曾以包封的微盘电极作为简单模板电极,实现了对半导体硅的高分辨率刻蚀^[5].但这还不足以完全反映 CEL T 技术

收稿日期:2000-04-14

* 通讯联系人

基金项目:国家自然科学基金重点项目(29833070);国家重点基础研究发展规划项目(G1999033107)

对三维细微图形复制加工的优势. 本文以三维规整微齿轮为模板电极, 用 CEL T 技术在半导体材料 GaAs 样品表面进行刻蚀加工, 实现了三维微结构图形的刻蚀加工.

1 实验部分

本实验加工装置采用我们自行研制的电化学精密刻蚀仪. 其直线驱动器由步进电机和压电陶瓷管(最高精度达到 $0.01\ \mu\text{m}$)联合控制. 被刻蚀样品是掺 Si 的 GaAs 单面化学抛光片, 载流子浓度 $n = 7 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, 晶向 (111). 加工前 GaAs 先经丙酮超声清洗, 除去表面的有机物质, 经蒸馏水清洗, 最后再用超纯净水(电阻率 $18.0\ \text{M}\cdot\text{cm}$)冲洗多次. 刻蚀电解液为 $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HBr} + 50\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$. 采用 CEL T 技术刻蚀时在上述溶液中加入 $50\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{H}_3\text{AsO}_3$ 作为捕捉剂. 上述使用的试剂均为分析纯. 采用三电极体系, 模板为工作电极, 铂丝为辅助电极, 自制 Ag / AgCl 电极为参比电极(实验前后经 SCE 进行校正, 该 Ag / AgCl 的电极电位相对饱和甘汞电极约为 $21\ \text{mV}$). 刻蚀时以恒电位方式进行, GaAs 样品处于开路状态. 实验时采用厦门大学化学系组装的 XHD- 恒电位仪. 刻蚀结果由 (S-520, HITACHI) 扫描电镜和 Nanoscope IIIa (Digital Instruments) 扫描探针显微镜进行表征.

2 结果和讨论

2.1 电化学膜板的制作及其性能测试

模板在本实验中起着至关重要的作用, 其性能好坏直接影响刻蚀加工的结果. 对于一个好的模板必需具有以下特点: 1) 良好的导电性 2) 很高的化学稳定性 3) 表面性能的均一性, 即刻蚀剂在模板表面的产生是均匀的.

规则模板的基底材料为单晶硅, 三维微结构图形通过体硅工艺制成. 为了使膜板表面导电, 用磁控溅射仪在硅表面镀上一层大约为几百个纳米的 Pt. 使用时将所选单元图形(尺寸约为 $1\ \text{mm}^2$)从整块硅片上切割下来, 用胶固定在直径为 $1.5\ \text{mm}$ 不锈钢圆棒头上, 并使呈现微图形的一面朝向外侧. 本实验中所选用膜板的微结构形状如图 1 所示.

由于硅的导电性非常差, 不能作为膜板表面 Pt 与不锈钢圆棒间的良导体. 本实验通过磁控溅射镀 Pt 的方法, 让 Pt 膜成为连线, 使棒与模板表面导通.

溅射镀膜时, 模板的放置采用两种方式: 一是膜板表面与靶材表面平行, 另一种是膜板表面与靶材表面垂直. 两种方式都可以使棒与模板表面导通, 但前者由于镀层厚度无法精确控制, 很容易将模板表面上的三维微图形掩盖. 另外在测定镀膜层稳定性的实验中发现, 不管电流密度多大, 前者的镀层很容易脱落. 为此我们采用后一种方式进行镀膜, 并对镀层稳定性进行了测试.

开路状态下, 将膜板长时间(约 $4\ \text{h}$)浸泡在 $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HBr} + 50\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl} + 50\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{H}_3\text{AsO}_3$ 体系中, 膜板表面无任何损伤. 在恒电流条件下, 以模板作为工作电极, 测试不同电流密度下模板的使用寿命. 结果发现, 当电流密度小于 $1.0 \times 10^{-2}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 模板可以进行 20 次以上刻蚀实验; 电流密度远大于 $1.0 \times 10^{-2}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 模板表面的部分 Pt 镀层, $1 \sim 2$ 次实验后就会脱落(如图 2 所示). 这可能是因为当电流通过时, 特别是当电流密度较大时, 由于发热导致模板表面温度升高, 加之模板内外材料不同, 热胀系数不一, 从而使镀层 Pt 脱落.

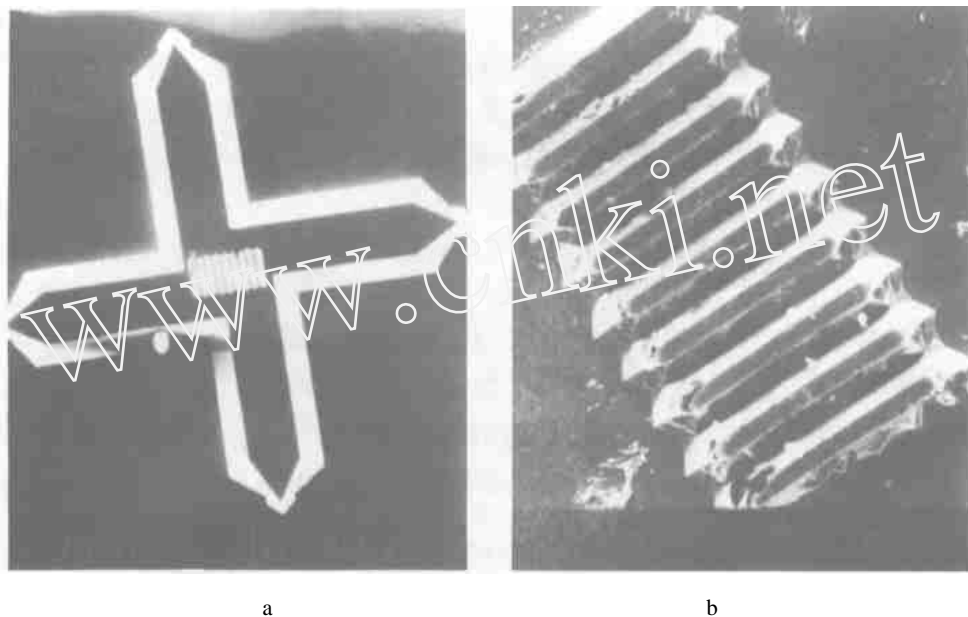


图1 刻蚀中所用电化学模板的(a)总体结构照片(放大倍数约为150倍)和(b)所要刻蚀的微结构图形照片(a图中央之 \square 部分,放大倍数为1000倍)

Fig.1 The rough image (a) and the microstructure pattern in the center of Fig. 1a (b) of the mold in the etching experiment with magnification of ca. 150 and 1000 respectively

2.2 刻蚀结果及讨论

从模板的 SEM 照片(图1)可以看到,整个模板由两层组成,即“十”字状的支持面(图1a)及其上规则的峰和沟组成的齿轮状图形(图1b). 齿轮状图形高于“十”字状的支持面大约 $6\mu\text{m}$. 加工刻出齿轮状图形是本实验的目标.

SECM 技术刻蚀的主要原理是利用精密定位系统使模板接近样品表面. 模板表面现场电生刻蚀剂,刻蚀剂扩散到样品表面发生刻蚀反应,产生刻蚀图象. SECM 刻蚀分辨率主要取决于刻蚀剂扩散层的厚度,刻蚀剂的横向扩散也对刻蚀结果产生较大的影响.

图3是 SECM 过程的刻蚀结果,刻蚀时间为 $t = 10\text{ min}$. 此时,溶液中没有加入捕捉剂 H_3AsO_3 . 从图可看出,在样品 GaAs 表面只有“十”字状的大概轮廓,而没有齿轮状的微图形. 这首先是由模板的本身特征决定的. 本实验使用的模板与微盘电极有很大的差异. SECM 加工过程中需

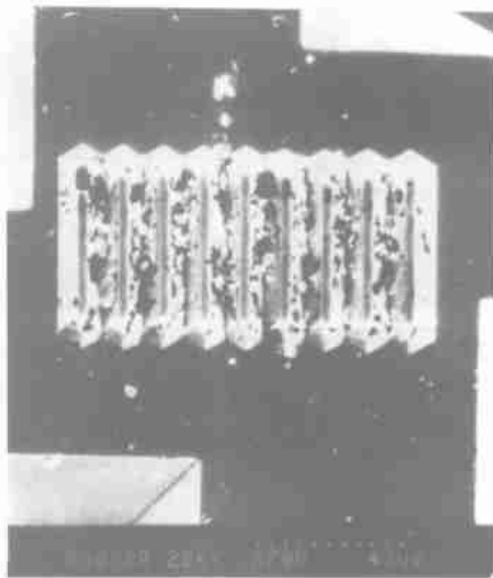


图2 电流密度远大于 $1.0 \times 10^{-2}\text{ A cm}^{-2}$ 时模板使用过后的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of the mold after being used when the current density is far bigger than $1.0 \times 10^{-2}\text{ A cm}^{-2}$

尽量减少侧面裸露面积,以避免刻蚀剂的侧向扩散,防止刻蚀分辨率的降低.当模板具有三维结构图形时,刻蚀剂的横向扩散无法避免.在没有捕捉剂的情况下,虽然存在“异相捕捉效应”^[6]——即在刻蚀反应速度较快时,可把刻蚀剂的分布约束在模板与样品之间.但由于刻蚀剂层厚度较大,而各个微齿轮又是裸露的,这样,当各个微齿轮在其表面产生的刻蚀剂向外扩散时必将相互交叠,致使扩散内层包络面所保持的模板形状逐渐模糊,从而不能在 GaAs 样品表面刻蚀出微齿轮的结构,仅能得到“十”字状的图形.

图 4 是用 CEL T 技术在 GaAs 表面的刻蚀结果.这时溶液中加入捕捉剂,刻蚀时间同样为 $t = 10 \text{ min}$,从图中看到,样品 GaAs 表面的九条凹槽与模板图形互补,实现了模板立体微结构图形的复制,体现了 CEL T 的技术特点.这主要应归因于捕捉效应.当溶液中存在捕捉剂 H_3AsO_3 时,刻蚀剂 Br_2 在微齿轮表面产生后,立即发生后续均相反应 ($\text{Br}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$),使扩散层被约束在微齿轮结构表面附近,保持与微齿轮结构相同的轮廓.这种对刻蚀剂的“均相捕捉效应”^[6]与“异相捕捉效应”共同作用,使规则模板在 GaAs 样品上的复制加工成为现实.

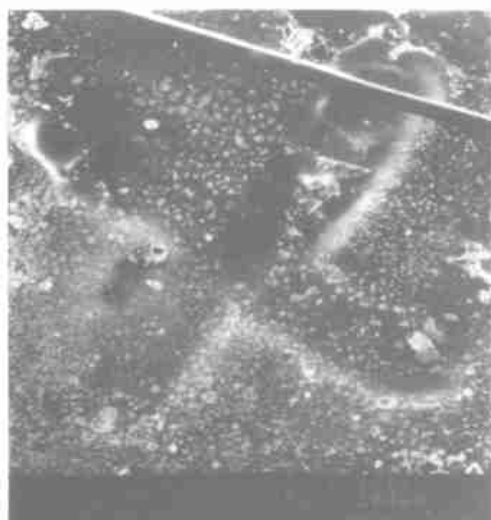


图 3 溶液中不加捕捉剂时在 GaAs 表面上刻蚀出的图形. 刻蚀液: $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HBr} + 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$. 刻蚀条件: $E = 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $t = 10 \text{ min}$

Fig. 3 The crossed patterns etched on GaAs substrate without adding scavenger in the electrolyte— $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HBr} + 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ at $E = 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $t = 10 \text{ min}$

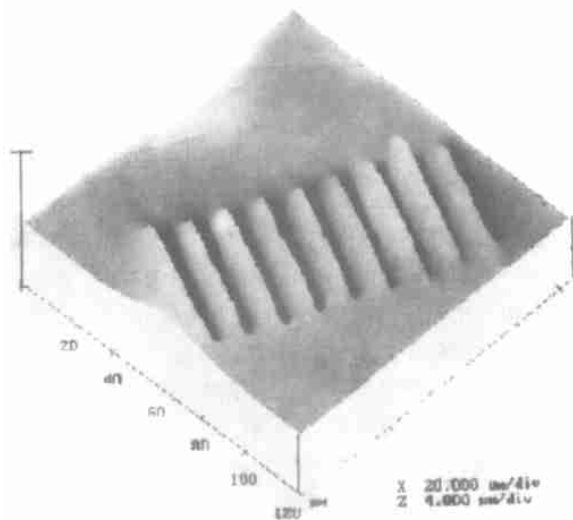


图 4 用 CEL T 技术在 GaAs 表面上刻蚀出的与模板互补的精细结构图形. 刻蚀液: $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HBr} + 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl} + 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{AsO}_3$. 刻蚀条件: $E = 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $t = 10 \text{ min}$

Fig. 4 The delicate negative copy etched with CEL T on GaAs substrate in $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HBr} + 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl} + 50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{AsO}_3$ at $E = 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $t = 10 \text{ min}$

利用 CEL T 对不同材料的刻蚀,需要相应的电化学刻蚀体系.进一步对半导体 Si 以及金

属 Cu、Ni 等材料的三维立体结构图形的加工刻蚀目前正在进行之中。

致谢:本文作者感谢毛秉伟教授以及颜佳伟、汤傲、陈意安、张宏平等在对样品进行 AFM 表征和磁控溅射镀膜等方面给予的帮助。

Three-dimensional Microfabrication on GaAs Using a Regular Patterns Mold

HUANG Hai-gou¹, SUN Jian-jun¹, YE Xiong-ying², JIANG Li-min¹, LUO Jin¹,
LU Ze-sheng³, DONG Shen³, TIAN Zhong-qun¹, ZHOU Zhao-ying^{2*}, TIAN Zhao-wu^{1*}

(1. State Key Lab for Phys. Chem. of the Solid Surf., Dept. of Chem.,

Xiamen Univ., Xiamen 361005, China;

2. Dept. of Precision Instruments, Tsinghua Univ., Beijing, 100084, China;

3. Precision Engin. Res. Inst., Harbin Inst.

of Techn., Harbin, 150001, China)

Abstract: Electrochemical etching of single crystal GaAs (111) was performed with a regular mold which resembles the micro-gear patterns. The etched patterns on GaAs was very consistent with the negative copies of the mold when the confined etchant layer technique (CEL T) was used. However when the scavenger chemical of H_3AsO_3 was not added in the etching solution, the regular micro-gear patterns of the mold could not be obtained. In addition, the procedure of fabricating a electrochemical mold is introduced and the characteristics of the mold are briefly discussed.

Key words: Confined etchant layer technique, Scavenger, GaAs, Microfabrication

References:

- [1] Bard A J, Fan F.-R. F, Pierce D T et al. Chemical image of surface with the scanning electrochemical microscope[J]. Science. 1992, 254: 68.
- [2] Mandler D, Bard A J. High resolution etching of semiconductors by the feedback mode of the scanning electrochemical microscope [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 2 468.
- [3] Tian Z W, Feng Z D, Tian Z Q, et al. Confined etchant layer techniques for two-dimensional lithography at high resolution using electrochemical scanning tunneling Microscope [J]. Faraday Discuss, 1992, 94 :37
- [4] Tian Z W, Tian Z Q, Lin Z H, Xie Z X. Micro-(nano-)fabrication technique for three dimensional complex patterns-their common difficulties and solution [J], Chinese Journal of Scientific Instrument, 1996, 17(1): 14.
- [5] Zu Y B, Xie L, Mao B W, Tian Z W. Studies on silicon etching using the confined etchant layer technique [J]. Electrochim. Acta. 1998, 43:1 683.
- [6] Zu Y B, Xie L, Luo J, Mao B W, Tian Z W. On the etching revolution of electrochemical micro-(nano-) fabrication technique-Its limit and solution[J]. Chinese Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(11): 965.