材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.02.017

单晶硅表面机械划痕和氧化层在湿法刻蚀中的掩膜行为对比研究

陈 鹏[1]，高 健[1]，吴 磊[1]，郭 剑[2]，余丙军[1]*

（1. 西南交通大学 机械工程学院 摩擦学研究所，成都 610031；2. 南华大学 机械工程学院，湖南 衡阳 421001）

摘 要： 摩擦诱导选择性刻蚀具有加工成本低、流程简单、低加工损伤等优势，是实现单晶硅表面微纳米结构构筑的重要途径。为探究摩擦诱导机械划痕在单晶硅表面微纳加工中的掩膜行为，实验研究了选择性刻蚀中机械划痕掩膜下的线/面结构形貌与高度特征，并将其与氧化层掩膜进行对比。实验发现机械划痕掩膜性能与氧化层无明显差异，并讨论了两种不同掩膜下选择性刻蚀中纳米结构的形貌演变机理。最后，实现了采用不同掩膜的复合纳米图案加工。研究结果可为基于摩擦诱导选择性刻蚀的单晶硅表面高质量可控加工提供依据。

关键词： 摩擦诱导选择性刻蚀；机械划痕；氧化层；掩膜；单晶硅

中图分类号： TH117.1；TN305.7 **文章编号：** 1001－5868(2021)02－0246－06

Comparative Study on the Mask Effect of Mechanical Scratch and Oxide Layer in Wet Etching on Monocrystalline Silicon Surface

CHEN Peng[1], GAO Jian[1], WU Lei[1], GUO Jian[2], YU Bingjun[1]

(1. Tribology Research Institute, School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, CHN; 2. Dept. of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, CHN)

Abstract: Friction-induced selective etching has advantages of low cost, simple operation, and low destruction, thus it is regarded as an important route to realize micro/nanofabrication on monocrystalline silicon surface. To investigate the mask effect of friction-induced mechanical scratch in micro/nanofabrication of silicon surface, the topography and height of line/area structures under mechanical scratch were studied in selective etching and compared with that under oxide layer. It was found that there was no significant difference in mask effect of mechanical scratch and oxide layer, and corresponding evolution mechanism of topography under two different masks was discussed. Finally, the fabrication of composite nano-patterns was achieved by combining mechanical scratch and oxide layer. The present study provides an important theoretical basis for the high-quality and controllable processing of silicon surface, which is based on friction-induced selective etching.

Key words: friction-induced selective etching; mechanical scratches; oxide layer; anti-etching mask; monocrystalline silicon

收稿日期：2020－12－31.

基金项目：国家自然科学基金项目(51775462)；湖南省自然科学基金项目(2019JJ50518).

* **通信作者：**余丙军 **E-mail:** bingjun@swjtu.edu.cn

0　引言

单晶硅由于具有优异的物理与机械性能，已经成为集成电路（IC）、微/纳机电系统（MEMS/NEMS）以及光伏器件等领域中重要的结构材料[1-3]。目前，典型的硅基纳米加工技术包括光刻、纳米压印、聚焦离子束和扫描探针加工（SPL）等[4-7]。光刻技术虽然具有批量生产的优点，但随着分辨率的提升，其制造成本大大增加[8]；纳米压印具有分辨率高、加工速度快以及成本低的特点，但面临着制作高质量模板的技术挑战，且在压印和脱模过程中容易发生结构损坏和冲压缺陷[9]；聚焦离子束技术和扫描探针机械刻划技术都具有工艺简单、分辨率和灵活性高的优势，但加工引发的塑性变形和非晶化等表面损伤问题有待进一步解决[10-11]。随着纳米科技的深入发展，单独一种或几种纳米加工技术难以满足纳米技术多领域、全方位的发展需求[12]。因此，亟待研究兼具工艺简单、成本低、损伤小等特点的新型硅基纳米加工方法。

摩擦诱导纳米加工技术为单晶硅表面低损伤纳米加工提供了新的途径。Yu 等采用该方法在低载下实现了单晶硅表面线/面凸结构的加工[13]。尽管利用此方法可直接在单晶硅等材料表面进行加工，且不需要电场及其他辅助手段，但所加工的线/面纳米结构高度有限。为解决这一问题，研究人员采用机械划痕作为掩膜（本文指特定的抗刻蚀层），在单晶硅表面加工出几百纳米高的凸结构，并且发现该凸结构高度受刻蚀时间的影响较大[14-16]。另外，Guo 等利用氧化层作为掩膜，在单晶硅表面加工出了沟槽结构[17]。在此基础上，Zhou 等采用 TMAH 作为刻蚀剂在单晶硅表面加工出纳米凸结构，并发现该加工过程受温度和时间影响较大，在 50 ℃下刻蚀效果最佳[18]。然而，现有摩擦诱导选择性刻蚀研究仅限于对基底材料和加工参数的探索[19]，缺乏对机械划痕与氧化层掩膜行为的系统比较；同时，在摩擦诱导选择性刻蚀中，机械划痕掩膜质量将直接影响最终加工纳米结构的高宽比。因此，深入探究摩擦诱导机械划痕在选择性刻蚀中的掩膜行为，对提高纳米结构的加工质量，实现高精度可控纳米加工具有重要价值。

本文旨在研究摩擦诱导机械划痕掩膜在构筑纳米结构中的行为机制，进一步丰富摩擦诱导选择性刻蚀纳米加工方法。通过与氧化层掩膜作用下选择性刻蚀纳米结构演变规律的对比，探讨单晶硅表面摩擦诱导选择性刻蚀的不同掩膜行为特性。同时分析了复合掩膜对单晶硅表面各类纳米图案的加工能力。

1　实验部分

本文所用材料为 p 型 Si(100)单晶硅晶片（MEMC Electronic Materials Inc. St. Peters, MO, USA），其厚度约为 0.5 mm，均方根粗糙度（RMS）约为 0.1 nm。本文所有实验用 Si(100)在实验前都会被放入质量浓度为 20% 的 HF 溶液中浸泡 5 min，以去除原生氧化层。单晶硅片会依次放置于丙酮、无水乙醇和二次去离子水中超声清洗 5 min，再用干燥纯净的氮气吹干表面水分。

本文采用原子力显微镜（AFM；E-sweep, Hitachi, Japan）在 Si(100)表面进行刻划和局部阳极氧化加工。如图 1 所示，使用金刚石针尖（曲率半径 $R=50$ nm）在单晶硅表面加工线/面划痕；使用导电针尖（曲率半径 $R=20$ nm）加工同样尺寸的线/面氧化层。为了快速获得更佳的刻蚀效果，将样品置于质量浓度为 25% 的四甲基氢氧化铵（TMAH；Sinopharm Group Chemical Reagent Co., Ltd., China）刻蚀剂中，使用恒温磁力搅拌器在（50±1）℃下进行选择性刻蚀[18]，刻蚀时间间隔设置为 2,4,6,8 和 10 min。每个刻蚀阶段结束，将 Si(100)晶片取出洗净后，利用 AFM 在真空中扫描，以表征其形貌与高度变化。本文所有形貌图均使用氮化硅针尖（Si_3N_4；MLCT, Veeco Instruments Inc, Plainview, NY, USA）扫描得到。

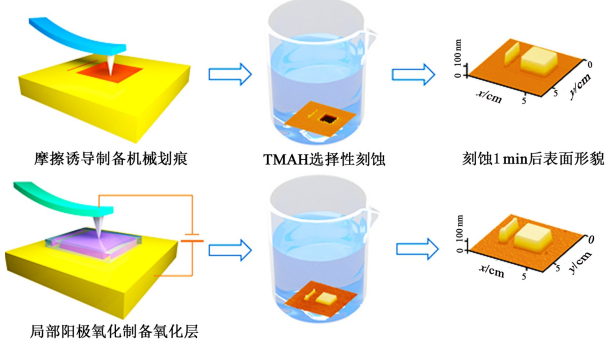
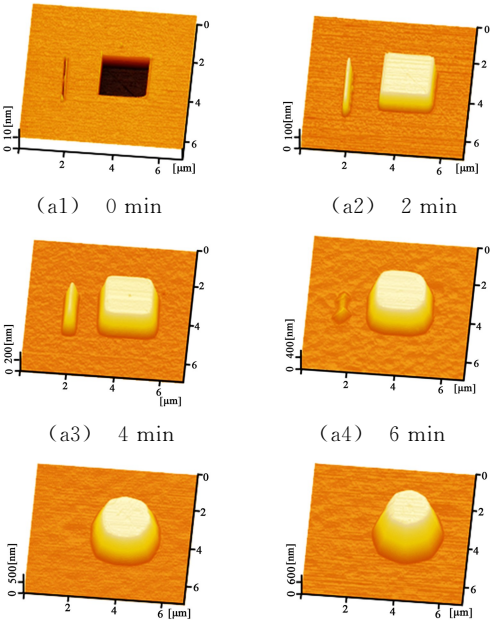


图 1　单晶硅表面机械划痕与氧化层的线/面掩膜制备及选择性刻蚀流程

2 结果与讨论

2.1 机械划痕掩膜对所加工线/面结构的影响

图 2(a)展示了不同刻蚀时间下单晶硅的表面形貌,图 2(b)为与之对应的轮廓曲线图。由图 2(b)可知,单晶硅表面在 8 μN 法向载荷作用下,得到的线/面划痕深度分别约为 10.4 和 9.8 nm,两者基本一致,保证了高度对比的初始基准相同。刻蚀 2 min 后,刻划区域出现了由沟槽向凸起结构的转变,这是机械划痕的掩膜作用保护了其下的单晶硅层[12]。在前 4 min 的刻蚀中,观察轮廓曲线图发现线/面在高度上差异不大,均以相近的斜率增长,说明此时两种结构表面的机械划痕发挥了相似的掩膜作用。当刻蚀达到 6 min 时,从形貌上可明显看出部分线结构已处于坍塌状态,其平均高度约为 78 nm。由此推断,线掩膜被部分破坏,导致对应区域无法抵抗刻蚀。面结构的高度继续增加,但顶部轮廓从正方形向多边形转变。继续刻蚀至 8 min,线结构近乎消失,其高度约为 8 nm,说明该线划痕掩膜已被完全破坏,而此时面结构的高度约为 572 nm,顶部形貌趋向更小的多边形,显示出面掩膜更持久的抗刻蚀能力。刻蚀 10 min 后,面结构顶部轮廓接近八边形,其高度约 686 nm。观察图 3,发现面结构高度接近线性增长,说明面掩膜在法向高度上仍旧发挥稳定的抗刻蚀作用。

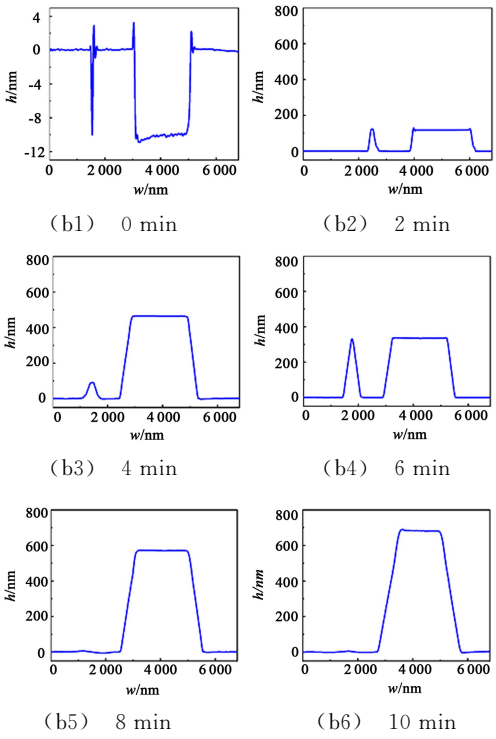


(a1) 0 min (a2) 2 min

(a3) 4 min (a4) 6 min

(a5) 8 min (a6) 10 min

(a) 表面纳米结构形貌



(b1) 0 min (b2) 2 min

(b3) 4 min (b4) 6 min

(b5) 8 min (b6) 10 min

(b) 对应横截面轮廓

图 2 不同刻蚀时间下基于线/面划痕掩膜的纳米结构形貌

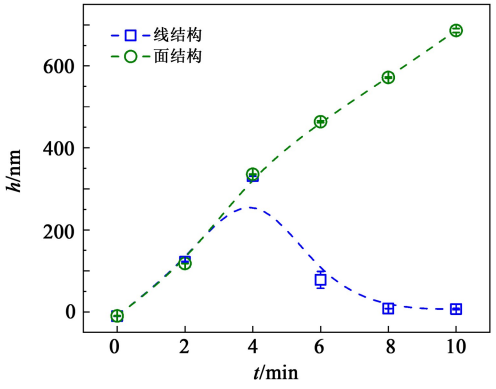
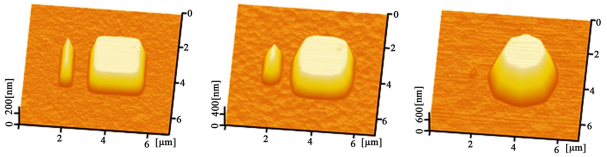


图 3 基于线/面划痕掩膜的纳米结构选择性刻蚀高度对比

2.2 氧化层掩膜对所加工线/面结构的影响

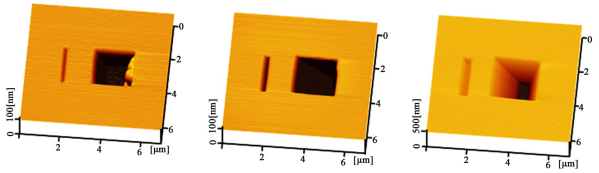
图 4 所示线/面凸结构和沟槽结构,均是在氧化层掩膜下进行选择性刻蚀所得。凸结构和沟槽结构的具体加工流程分别为:采用施加了 7 V 正偏压的镀 PtIr(铂铱)导电针尖,在单晶硅表面加工线/面凸起结构,如图 4(a)所示;采用二氧化硅针尖(Novascan Technologies,USA)在硅表面加工线/面沟槽[20],如图 4(b)所示。上述加工环境相对湿度均控制在(50±2)%。由图 4 明显可以看出,氧化层掩膜下的纳米凸结构和沟槽结构都会受到刻蚀时间的影响。并且发现刻蚀 4 min 时,线/面凸结构(沟槽结构)高(深)度与机械划痕掩膜的线/面结构高度

基本一致，所以推断在前 4 min 的选择性刻蚀中，机械划痕具有同氧化层相近的掩膜能力。刻蚀 6 min 时，线凸起虽然在高度上有所增加，但是长度出现了明显的缩短。结合图 2(a)分析，机械划痕的线/面凸结构在这一时段的形貌演变与之相近，表明两者具有一致的掩膜特性。当刻蚀至 10 min，明显注意到氧化层的线结构已经消失，面结构不仅高度增大，而且顶部形貌趋向八边形。线/面结构的差异体现了面氧化层更持久的抗刻蚀能力，也说明不同的加工轨迹可能会影响氧化层掩膜的抗刻蚀效果，进而导致最终加工质量的差异。与此同时，机械划痕的线/面结构形貌也呈现同样的变化，这再一次证明机械划痕的掩膜能力等效于氧化层。



(a1)　4 min　　(a2)　6 min　　(a3)　10 min

(a)　线/面凸结构



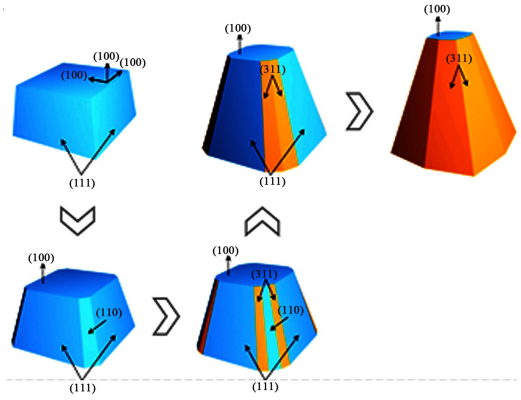
(b1)　4 min　　(b2)　6 min　　(b3)　10 min

(b)　线/面沟槽结构

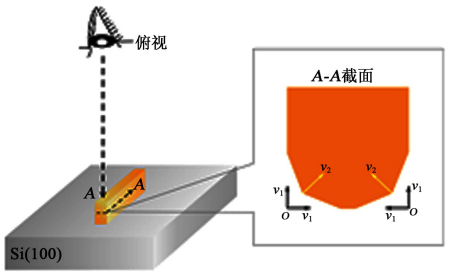
图 4　不同刻蚀时间下基于氧化层掩膜的两种结构形貌

2.3　机械划痕和氧化层的掩膜行为对比分析

实验中观察到，机械划痕的面结构形貌和高度均发生不同程度变化，这与凸角底切现象[21]及掩膜抗刻蚀性能[22]有关。图 5 展示了单晶硅凸起在 TMAH 溶液中选择性刻蚀的演变机制。在刻蚀初始阶段，由于掩膜的存在，刻划区域会与(111)平面形成截面轮廓近似等腰梯形的台面。这时单晶硅(111)平面刻蚀速率最慢，所以会出现在加工区域的两侧。当刻蚀 4 min 后，各向异性刻蚀引发的底切使得面掩膜遭到破坏。由于(110)平面具有最大的刻蚀速率，所以该平面将决定下一步的凸结构形貌，即面结构四个边角出现倒角，顶部向多边形演变。当刻蚀 6 min 时，以面结构顶部对角线为轴的两个(311)[22]底切平面会出现在原先的倒角位置，使得面结构顶部形貌向八边形过渡。继续刻蚀，使得底切平面扩大，面掩膜区域收缩，于是在刻蚀 10 min 后，面结构形成近似八边形的顶面形貌。此外，法向的掩膜行为决定了刻蚀速率最慢的平面，所以前期刻蚀中，线/面结构高度呈现快速增长的趋势。



(a)　面状掩膜



(b)　线状掩膜

图 5　基于面状/线状掩膜的纳米凸结构选择性刻蚀演变过程

观察图 2(a)刻蚀线结构的变化，会发现线结构沿长度方向由两端向中心缩短且先于面结构消失。这归因于线掩膜的边角在 TMAH 刻蚀中发生类似面结构的底切，并随着刻蚀时间的增长而逐渐增大。如图 5(b)所示，从上而下俯视线结构的边角，可将线结构看作一种细窄的面结构。由于各个方向刻蚀同样底切面，所以侧向刻蚀速率 v_1 保持相同，每一个边角的底切都将沿着 v_1 矢量和的方向，即 v_2 方向(与水平夹角约 45°)不断移动。线掩膜侧边因此被破坏，进而使得线结构逐渐缩小成锥形状，直至坍塌消失。而面结构因为具有更大的面掩膜，所以能够抵抗更长时间的 TMAH 选择性刻蚀。

综上可知，机械划痕线/面结构的形貌及高度变化均呈现与氧化层线/面结构相似的趋势(见图 6)，这表明两种掩膜具有相似的加工效果。但是通过比较图 1 中的加工流程可知，相比于氧化层掩膜，机械划痕掩膜对环境的依赖性小，因而具有工艺简单、可控性更高等优点。同时，机械划痕掩膜加工过程是通过针尖(一般为金刚石材质)对单晶硅表面进行机

械式刻划，而针尖刻划仅是用于形成最表层的掩膜（主要是晶体结构发生变化），而非实现材料去除，故所用载荷水平低于单纯的探针机械刻划加工，对针尖造成的损伤小。长时间的选择性刻蚀会导致凸结构发生坍塌[15]，可通过在刻划区域吸附分子自组装膜等方式来增强掩膜能力。与之相比，阳极氧化掩膜对环境要求比较苛刻，氧化层的形成受制于针尖停留时间、针尖所加偏压大小[23]和环境湿度，且氧化层的自限制作用[24]会使继续氧化的速度逐渐变慢。因此在能满足相同的加工需求下，加工过程简单、可控性强、对环境要求较低的摩擦诱导机械划痕掩膜技术，更有望促进硅基纳米制造技术的进一步发展。

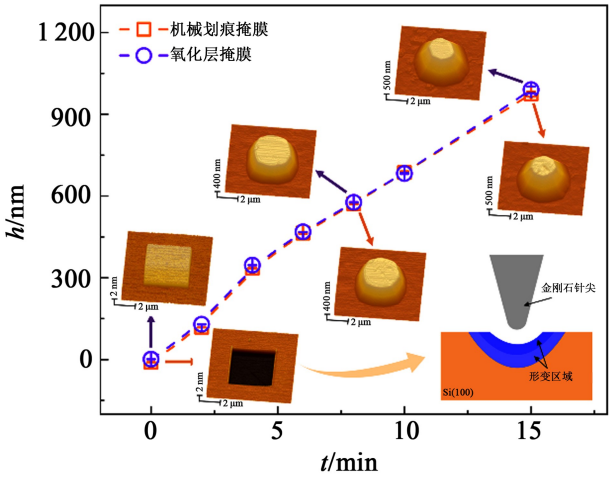
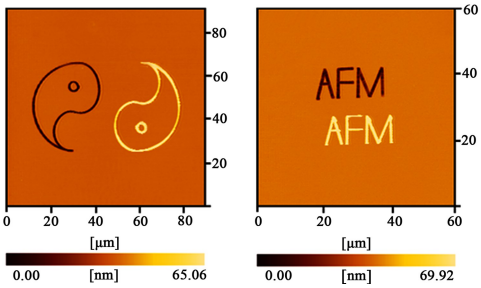


图 6 基于机械划痕与氧化层掩膜的纳米凸面结构选择性刻蚀比较

2.4 机械划痕与氧化层复合图案加工

机械划痕与氧化层掩膜各有优势：前者制备方便快速，缩短了纳米结构的加工时间；后者可加工低损伤的纳米图案结构。借助 AFM，可在单晶硅样品表面实现机械划痕和氧化层掩膜下的复合图案可控加工。图7分别展示了在TMAH溶液中通过上述两种掩膜在 Si(100)上产生的不同图案，其中暗棕色部分源自氧化层的掩膜作用，亮黄色部分源自机械划痕的掩膜作用。该类复合图案可控加工的实现，为纳米通道制造与流体运输[25-26]。量子点激光器研制[27]和细菌粘附图案设计[28]等提供了实验基础。



（a） 太极阴阳鱼 （b） 字母“AFM”

图 7 基于机械划痕与氧化层掩膜作用的微纳加工

3 结论

本文通过对比研究单晶硅表面机械划痕和氧化层在选择性刻蚀过程中的掩膜行为，得出了以下结论：

（1）在摩擦诱导选择性刻蚀过程中，线/面结构的高度均会在机械划痕的掩膜作用下增加；同时，线结构随着刻蚀进行会逐渐沿长度方向向中心缩短，其掩膜作用先于面状掩膜消失。这种变化趋势与氧化层掩膜相近。

（2）在刻蚀中，面结构顶部形貌会从正方形演变成不断缩小的八边形，这源于由各向异性刻蚀导致的底切现象。持续的各向异性刻蚀使得底切区域增大，掩膜边角处遭到破坏，最终面结构侧边出现明显收缩且演变为八边形。

（3）机械划痕掩膜对环境的依赖性小，具有工艺简单、可控性更高等优点，其与氧化层掩膜在单晶硅选择性刻蚀中具有相似的抗刻蚀特性；进一步地，结合机械划痕与氧化层的掩膜能力，能够进行图案化纳米结构的加工，为复合掩膜的应用提供了实验支撑。

参考文献：

[1] Shulaker M M, Hills G, Park R S, et al. Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip[J]. Nature, 2017, 547(7661): 74-78.

[2] Middlemiss R P, Samarelli A, Paul D J, et al. Measurement of the earth tides with a MEMS gravimeter[J]. Nature, 2016, 531(7596): 614-7.

[3] Hou Y, Aydin E, Bastiani M D, et al. Efficient tandem solar cells with solution-processed perovskite on textured crystalline silicon[J]. Science, 2020, 367: 1135-1140.

[4] Striccoli M. Photolithography based on nanocrystals [J]. Science, 2017, 357(6349): 353-354.

[5] Han C F, Tasi R H, Wu G H, et al. Evaluations of heat treatment on polymer adhesive bonding and thermal-induced failure of two-layer through-silicon via structures[J]. Sensor Actuator A: Phys., 2019, 285: 685-699.

[6] Schroder T, Trusheim M E, Walsh M, et al. Scalable focused

ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures[J]. Nat. Commun., 2017, 8: 15376.

[7] Rawlings C, Ryu Y K, Ruegg M, et al. Fast turnaround fabrication of silicon point-contact quantum-dot transistors using combined thermal scanning probe lithography and laser writing[J]. Nanotechnol., 2018, 29(50): 505302.

[8] Ito T, Okazakj S. Pushing the limits of lithography[J]. Nature, 2000, 406: 1027-1031.

[9] Chou S Y, Keimel C, Gu J. Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon[J]. Nature, 2002, 417: 835-837.

[10] Spoldi G, Beuer S, Rommel M, et al. Experimental observation of FIB induced lateral damage on silicon samples [J]. Microelectron. Eng., 2009, 86(4-6): 548-551.

[11] Wu Y Q, Huang H, Zou J, et al. Nanoscratch-induced phase transformation of monocrystalline Si[J]. Scripta Mater., 2010, 63(8): 847-850.

[12] 郭　剑. 基于摩擦诱导选择性刻蚀的单晶硅表面低损伤纳米加工研究[D]. 成都：西南交通大学，2014.

Guo J. Study on low-destructive friction-induced selective etching nanofabrication on monocrystalline silicon [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2014.

[13] Yu B J, Dong H S, Qian L M, et al. Friction-induced nanofabrication on monocrystalline silicon [J]. Nanotechnology, 2009, 20(46): 465303.

[14] Guo J, Song C F, Li X Y, et al. Fabrication mechanism of friction-induced selective etching on Si(100) surface[J]. Nanoscale Res. Lett., 2012, 7: 152.

[15] Youn S W, Kang C G. Effect of nanoscratch conditions on both deformation behavior and wet-etching characeristics of silicon (100) surface[J]. Wear, 2006, 261(3): 328-337.

[16] Miyake S, Kim J. Nanoprocessing of silicon by mechanochemical reaction using atomic force microscopy and additional potassium hydroxide solution etching [J]. Nanotechnology, 2005, 16(1): 149-157.

[17] Guo J, Yu B J, Chen L, et al. Nondestructive nanofabrication on Si(100) surface by tribochemistry-induced selective etching[J]. Sci Rep-UK, 2015, 5: 16472.

[18] Zhou C, Li J M, Wu L, et al. Friction-induced selective etching on silicon by TMAH solution[J]. RSC Adv., 2018, 8(63): 36043-36048.

[19] 高　健，余丙军，金晨宁，等. 不同温度下砷化镓表面摩擦诱导选择性刻蚀特性研究[J]. 摩擦学学报，2016，36(4)：475-480.

Gao J, Yu B J, Jin C N, et al. Friction-induced selective etching of GaAs surface at elevated temperatures [J]. Tribology, 2016, 36(4): 475-480.

[20] 姚洋洋，陈　磊，郭　剑，等. 基于Si_3N_4探针的单晶硅表面小线宽结构的摩擦诱导纳米加工[J]. 上海大学学报(自然科学版)，2014，20(6)：669-679.

Yao Y Y, Chen L, Guo J, et al. Friction-induced nanofabrication of small line-width structure on silicon surface based on Si_3N_4 probe[J]. J. of Shanghai University (Nature Science Edition), 2014, 20(6): 669-679.

[21] Shikida M, Nanbara K, Koizumi T, et al. A model explaining mask-corner undercut phenomena in anisotropic silicon etching: a saddle point in the etching-rate diagram[J]. Sensor Actuat A, 2002, 97/98: 758-763.

[22] Jovic V, Lamovec J, Mladenovic I, et al. Prevention of convex corner undercutting in fabrication of silicon microcantilevers by wet anisotropic etching[C]// Proc. of IEEE Inter. Conf. on Microelectronics-MIEL, 2014: 12-14.

[23] Tsai C H, Jian S R, Wen H C. Tip-induced local anodic oxidation on p-GaAs surface with non-contact atomic force microscopy[J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 254(5): 1357-1362.

[24] 余丙军. 单晶硅表面摩擦诱导纳米凸结构的形成、机理及应用研究[D]. 成都：西南交通大学，2012.

Yu B J. Study on the formation, mechanism and application of friction-induced hillock on monocrystalline silicon [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012.

[25] Chen X, Zhang L. Review in manufacturing methods of nanochannels of bio-nanofluidic chips[J]. Sensor Actuat B-Chem., 2018, 254: 648-659.

[26] Sparreboom W, Van den Berg A, Eijkel J C. Principles and applications of nanofluidic transport[J]. Nat. Nanotechnol., 2009, 4(11): 713-720.

[27] Norman J, Kennedy M J, Selvidge J, et al. Electrically pumped continuous wave quantum dot lasers epitaxially grown on patterned, on-axis (001) Si[J]. Opt. Express, 2017, 25(4): 3927-3934.

[28] Berne C, Ellison C K, Ducret A, et al. Bacterial adhesion at the single-cell level[J]. Nat. Rev. Microbiol., 2018, 16(10): 616-627.

作者简介：

陈　鹏(1996—)，男，浙江温州人，硕士研究生，主要研究方向为可控刻划诱导选择性刻蚀机理及器件加工；

余丙军(1981—)，男，安徽人，博士，副研究员，博士生/硕士生导师，主要研究方向为微纳加工与纳米摩擦学。