

微機電製程之溼式矽微加工技術

楊啟榮¹ 陳柏穎²

¹ 國立中山大學 機械工程博士

國立台灣師範大學 機電科技研究所 助理教授

² 國立中山大學 機械與機電工程碩士

1. 等向性蝕刻

化學溼式蝕刻可分為與晶格方向無關的等向性溼式蝕刻(isotropic wet etching)和與晶格方向相關的非等向性溼式蝕刻(anisotropic wet etching)；會造成此兩種極端現象的原因取決於蝕刻液的選擇，一般來說，等向性溼式蝕刻液多為強酸(acid)，如氫氟酸(HF)或是再加上硝酸(HNO_3)及醋酸(CH_3COOH)所混合的 HNA【1-3】等；非等向性溼式蝕刻液則為強鹼(alkali)或有機(organic)類，如 KOH (Potassium hydroxide)、TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide)、EDP (Ethylenedamine pyrocatechol)等【4-5】。

等向性蝕刻，顧名思義就是不管在哪個晶格方向上，其蝕刻速率皆相同，如圖 1 所示，會形成半圓弧狀，而等向性蝕刻早在 1950 年代，IC 製程開始發展時，就已經被廣泛的使用了，並且發表了一系列相關的研究論文【6-7】。

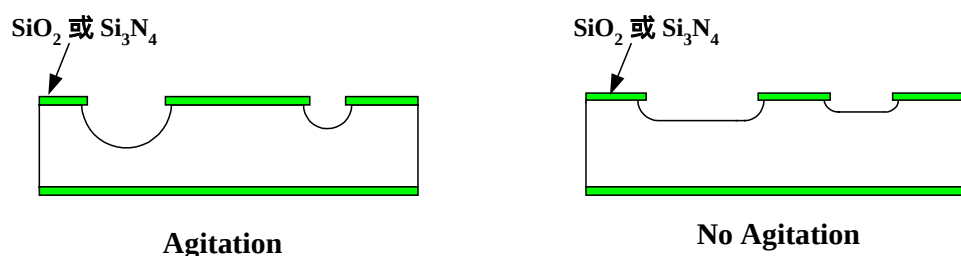


圖 1. 等向性蝕刻示意圖

2. 非等向性蝕刻

微機電製程體型微加工(Bulk micromachining) 技術，其加工技術是建立在單晶矽非等向性蝕刻、雙面對準、蝕刻終止與蝕刻幕罩保護等技術上，大約於 1970 年代開始發展，最初被應用於積體電路，後來逐漸應用於微機電系統的製程。利用單晶矽非等向性蝕刻的特性，以摻雜濃度、電化學或 p-n 接合等蝕刻終止技術，加上二氧化矽、氮化矽或鉻/金等當作蝕刻幕罩，或者以鐵氟龍、壓克力等夾具 (chuck)，配合 O-ring 作為蝕刻保護，逐漸發展出體型微加工技術，如圖 2 所示。

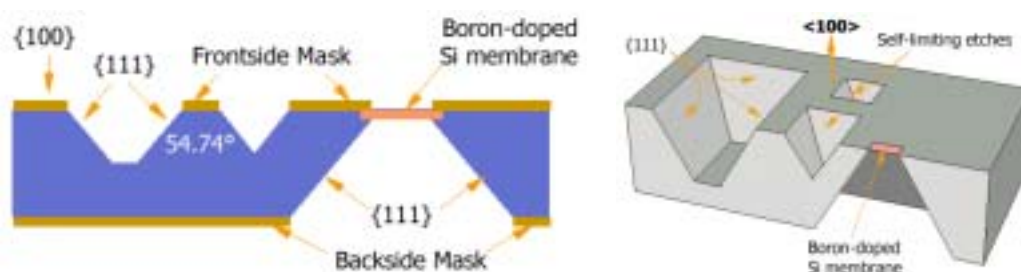


圖 2. 體型微加工示意圖

由於單晶矽的結晶方式為鑽石立方結構，所以對某些特定的蝕刻液如 KOH、EDP (ethylenedamine pyrocatechol water) 或 TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) 來說，在不同結晶面的蝕刻率會相左，關係大致為 $(100) > (110) > (111)$ ，以特定濃度與溫度的氫氧化鉀為例，對 (100) 與 (111) 平面的蝕刻率比甚至可達到 400:1，也因為如此可以將單晶矽蝕刻成一定的形狀，如圖 3 所示，對 $\langle 100 \rangle$ 晶片可蝕刻出具一定角度 (54.74°) 的 V-型槽，而對 $\langle 110 \rangle$ 的晶片則有 90° 的溝渠出現。由圖 3 比較 $\langle 100 \rangle$ 與 $\langle 110 \rangle$ 矽晶片的非等向性蝕刻，假設光罩設定的形狀為正方形或長方形，對 $\langle 100 \rangle$ 的晶片來說，既然 (111) 方向及 (100) 方向的夾角為 54.74° ，因此若光罩的寬度為 a ，蝕刻的深度為 t ，則蝕刻後底部的寬度 b 則為下式所示。

$$b = a - 2t \cot(54.75^\circ)$$

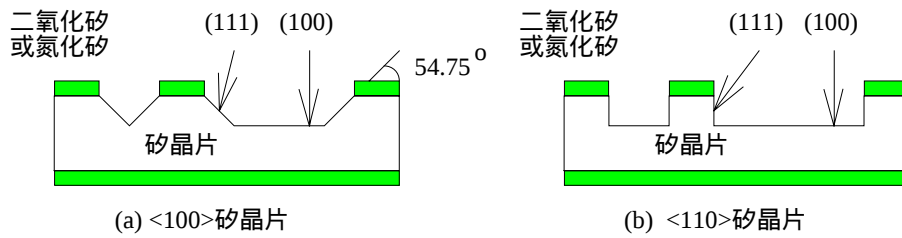


圖 3. <100>晶片與<110>晶片之非等向蝕刻示意圖

由於不同結晶面會產生不同的蝕刻速率，為了蝕刻出各種不同形狀的矽微結構，在光罩設計上有時必須利用角落補償(corner compensation)的技術，一般的補償設計形狀如圖 4 所示【8】。角落補償必須考慮底蝕(underetching)與底切(undercutting)兩種特性，所謂底蝕是蝕刻罩幕所覆蓋區域被蝕刻的現象；底切是具凸角(convex corner)的蝕刻罩幕覆蓋區域被蝕刻的現象。目前都是採用角落補償的方式來減少底切現象，底切現象會因為蝕刻溶液的差異、溫度以及濃度而產生不相同的底切面。也因為如此，角落補償的方法以及補償的形狀有許多種，如三角形、正方形、矩形等，而針對角落補償所發表的論文也為數不少【9-10】，但是總無法提出一套完整的補償設計法則。也有人利用模擬軟體配合蝕刻速率及晶格方向計算出所需的補償形狀尺寸，但是實際製作時總是不盡理想，因為影響溼式蝕刻的參數實在太多了。圖 5 為各種不同角落補償圖案所蝕刻出之結果。

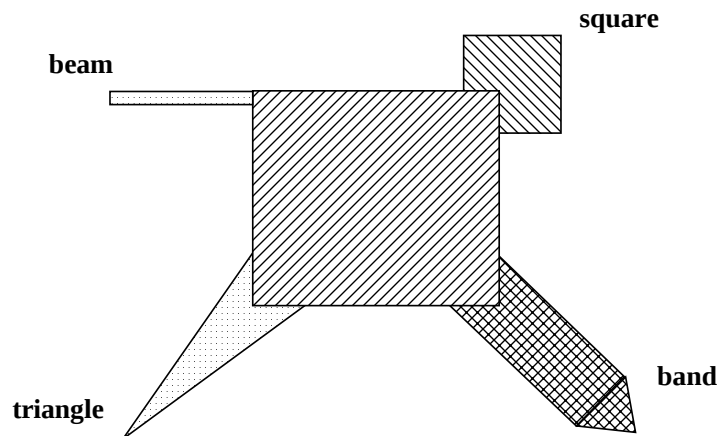


圖 4. 各種角落補償設計形狀⁽⁸⁾

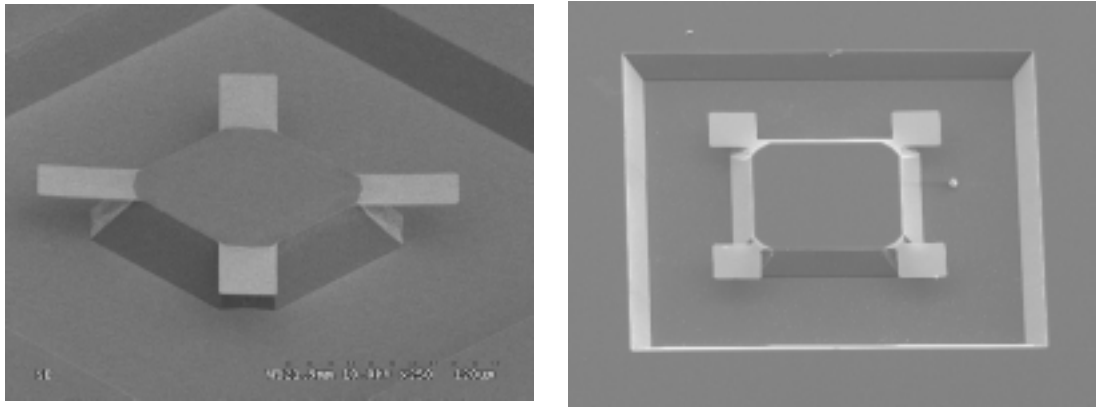


圖 5. 各種不同角落補償圖案所蝕刻出之結果

隨著雙面對準技術的日益成熟，對矽晶片的加工，也擴展到對晶片上下兩面的加工，用來製造隔膜、懸臂梁與其他 3-D 結構，如壓力感測器、加速度規、麥克風 (microphone)、微閥 (micro valve)、微幫浦 (micro pump)、微稜鏡 (micro prism)、微探針 (micro tip) 等。圖 6 顯示體型矽微加工的基本概念，利用體型矽微加工製作隔膜等微結構。

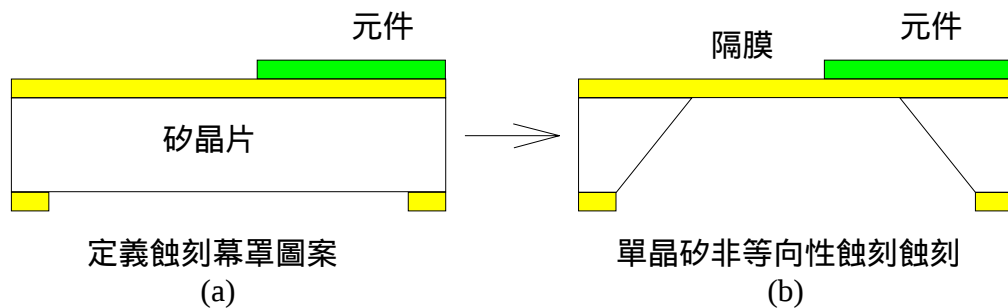


圖 6. 體型矽微加工製作隔膜結構示意圖

根據上述的蝕刻特性配合薄膜沉積技術，利用薄膜材料與矽晶圓對蝕刻液的選擇比不同，可以製作出如圖 7 所示之懸臂樑結構【11】，此懸臂樑結構只是單純的利用材料選擇比所蝕刻出來的，若想要製作出如圖 8 所示較複雜的薄膜微結構就必須應用到其它製程技術，如蝕刻終止技術、蝕刻保護技術及薄膜殘留應力控制技術等，至於在材料方面也必須使用雙面拋

光晶片作背後蝕刻(back-side etching)才能完成，以下將針對這些技術加以說明：

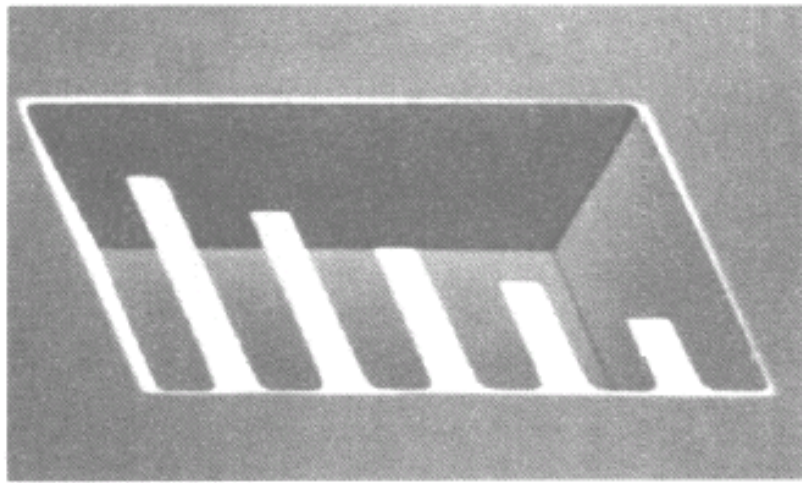


圖 7. 懸臂樑微結構⁽¹¹⁾

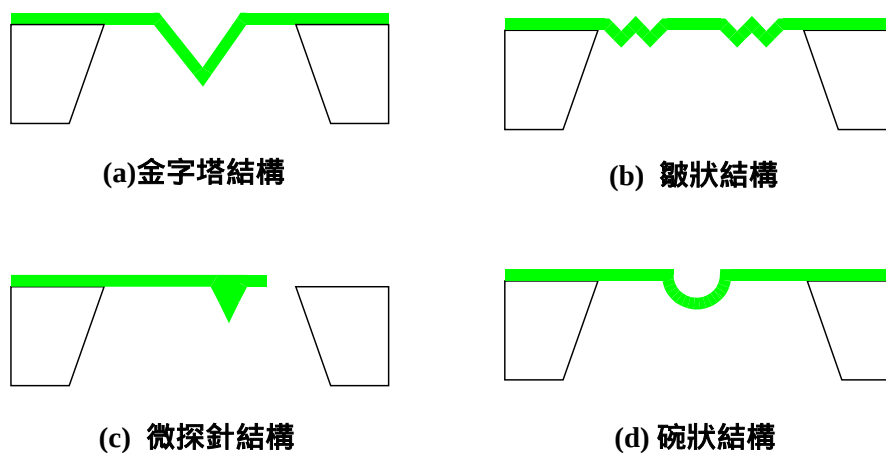


圖 8. 利用非等向溼式蝕刻技術所蝕刻之各種薄膜微結構

2.1 蝕刻終止技術

蝕刻終止(etch stop)係指將晶片蝕刻到最後，終止於其它不會被蝕刻液所蝕刻的薄膜或是經過摻雜(doping)的矽晶圓。目前在溼式蝕刻技術較常使

用的蝕刻終止技術有薄膜蝕刻終止、摻雜蝕刻濃度終止及電化學蝕刻終止，以下將分別加以說明：

(a) 薄膜蝕刻終止(thin film etch stop)

如圖 9 所示，薄膜蝕刻終止係指將晶片蝕刻到最後，終止於其它不會被蝕刻液所影響的薄膜，這層薄膜可能是二氧化矽、氮化矽、富矽氮化矽、聚亞醯胺，甚至是金屬，利用薄膜蝕刻終止必須考慮蝕刻選擇性，以及薄膜應力的問題，因為應力太大將使薄膜發生破裂。此外，利用此製程技術可以用來製作適用於低能量 X-ray 曝光用的光罩【12】。

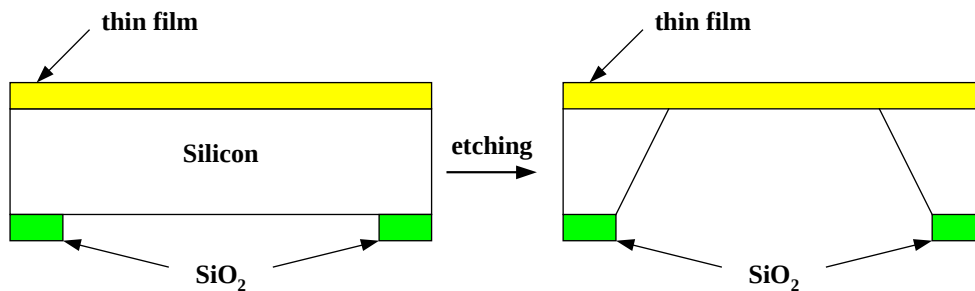


圖 9. 薄膜蝕刻終止示意圖

(b) 摻雜蝕刻濃度終止(heavy boron doping etch stop)

單晶矽摻雜高濃度的硼 (boron) ($>10^{20}$ 離子/cm³)，亦即形態為 p^+ 時，KOH 對單晶矽的蝕刻率會降低 5 到 10 倍【13】，利用 KOH 對 p^+ 層蝕刻速率較慢的特性，可以在矽晶片上製作如圖 10 所示之隔膜，厚度大約可以控制從 1 μ m 到 20 μ m。

硼的摻雜可以藉由擴散或離子佈植來進行，擴散的方式係將製作成圓盤狀的白色氮化硼 (BN；boron nitride) 與晶片交叉放置在爐管中，升高溫度至 1000°C 以上並通入氧氣，此時硼會釋放出而漸漸擴散到晶片表面，使晶片表面形成一層 p^+ 層，離子佈植的方式則是可以得到比較準確的摻雜

分佈，但是如果所需要的隔膜厚度大於 $10\mu\text{m}$ 時，這兩種方式就不太容易達到，此時就必須購買具 p^+ 的磊晶晶片了，但是成本也相對的增加了。此外，高摻雜硼的製程有兩個缺點：1. 與標準的 CMOS 製程並不相容；2. 導致高應力(stress)，使得材料易碎或彎曲。所以必須發展低摻雜的製程。

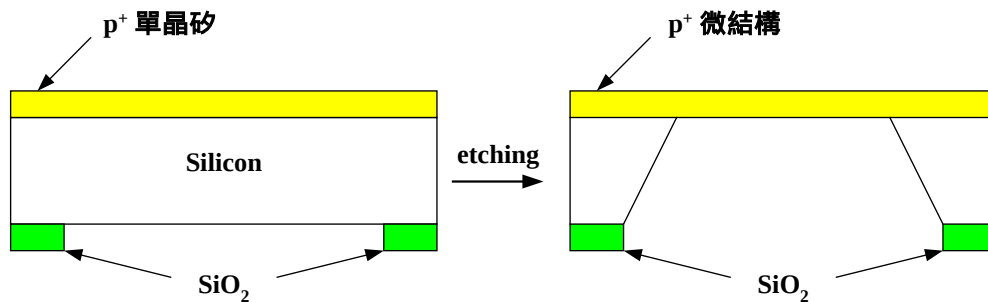


圖 10. 摻雜蝕刻濃度終止示意圖

(c) 電化學蝕刻終止(electrochemical P-N junction etch stop)

電化學控制蝕刻停止乃用以製作 n-type silicon 薄膜或懸臂樑【14-15】。此技術並不需要高摻雜的製程，所以並無高摻雜硼濃度蝕刻停止技術所產生的應力及製程相容性的困難。

如圖 11 所示，將矽晶片接上陽極，陰極接上鉑電極，浸入適當的蝕刻液，如 KOH、EDP 或 TMAH 中，使陽極與陰極間相聚約 5 cm，施予 10 V 左右的電壓，其蝕刻停止機制即是量測流過 p-n 接面的電流，當電流為零時，即表示蝕刻結束，由於電化學蝕刻率與電流密度有關，在這種狀況下，p 型半導體的電流密度(蝕刻率)遠比 n 型半導體的電流密度 (蝕刻率)高，因此很明顯的可以將 p 區域蝕刻掉，而留下 n 型的區域，此種方式稱之為電化學蝕刻終止。

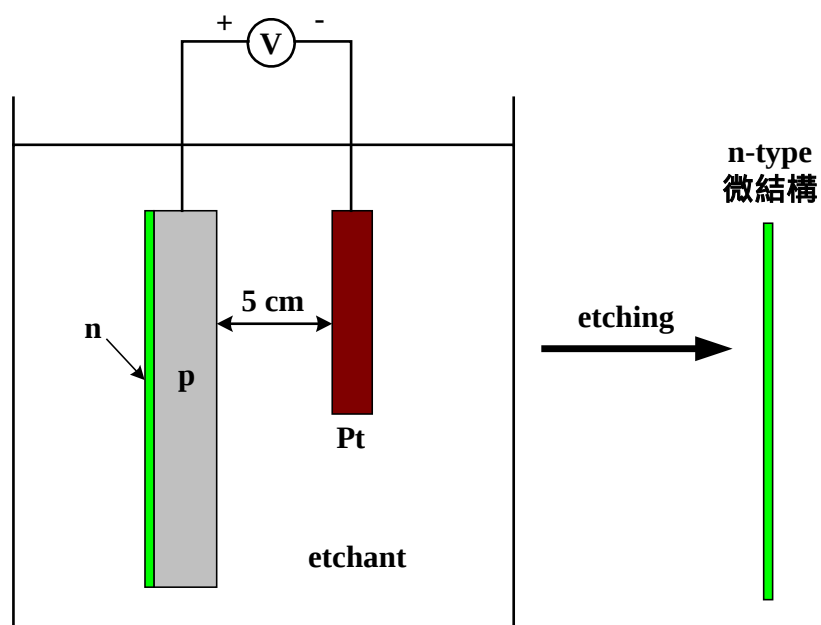


圖 11. 電化學蝕刻終止示意圖

2.2 蝕刻保護技術

如果矽晶片正面已經形成一些薄膜圖案，其中部分薄膜會被蝕刻液所影響，所以必須利用蝕刻保護技術來保護已完成的結構，目前較長使用的蝕刻保護技術有兩種，一種是製作鐵氟龍夾具配合 O-ring 或黏膠將整個正面保護住，如圖 12 所示。另一種是沈積氮化矽(或是富矽氮化矽, silicon rich nitride) 將正面包住，待背後蝕刻完畢後再將氮化矽去除，但是在去除氮化矽同時必須考慮會不會影響到下面的薄膜 (蝕刻選擇性的問題)，而且利用此方法的前提是正面薄膜的表面輪廓不可相差太大，因為沈積氮化矽時階梯覆蓋無法完美，蝕刻液容易從側壁滲入進而影響被保護的薄膜，將整個元件破壞掉，如圖 13 所示。

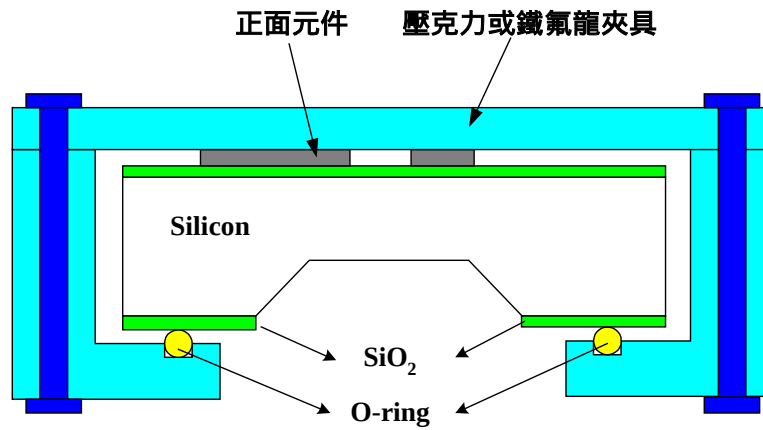


圖 12. 鐵氟龍或壓克力夾具保護元件示意圖

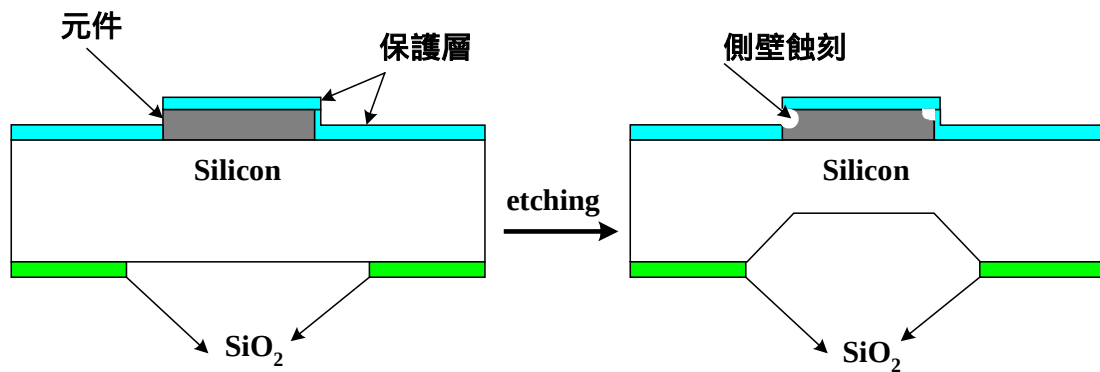


圖 13. 蝕刻液從側壁滲入破壞元件示意圖

2.3 薄膜殘留應力問題

薄膜應力引起結構破裂的問題，主要分為兩大類，第一類是製程的殘留熱應力，高溫沉積後回歸常溫，由於熱膨脹係數不同所產生的殘留熱應力(residual thermal stress)，這種殘留熱應力可藉由高溫退火的方式(annealing)達到一定的消除，但是仍會有相當大的應力無法透過此一方式消除。

第二類是薄膜間因熱膨脹係數不同所造成的殘留應力，具兩種不同材料之懸臂樑，當整個懸臂樑經過體型矽微加工蝕刻造成懸空之後，殘留應力便會釋放而使得懸臂樑彎曲。又如體型微機械加工之蝕刻保護層，如果

蝕刻到最後僅剩二氧化矽薄膜時，因為殘留應力以及熱膨脹係數不同的原因，整個二氧化矽薄膜常會從較脆弱或應力集中的部分破裂，同樣的情況會在氮化矽出現，此時若以富矽氮化矽作為蝕刻終止層，破裂的情況會比較減緩，因為富矽氮化矽的應力比氮化矽低，且降伏強度又比二氧化矽高。因此，發展低應力的介電薄膜沉積及應力補償消除技術是微機電系統技術相當重要的課題。

藉由上述摻雜濃度的改變與摻雜區域的控制、蝕刻液的選擇、選擇適當的蝕刻終止技術以及低應力介電薄膜，逐漸發展出摻雜選擇性蝕刻(doping selective etching)，可以製作出如圖 8 之隔膜、懸臂樑、金字塔型、皺狀、探針、碗狀等特定微機械結構。

3. 非等向性溼式蝕刻的影響因素

影響非等向性溼式蝕刻的因素十分複雜，主要的因素包括矽晶圓的晶格方向、蝕刻液的選擇、操作溫度、蝕刻時間、蝕刻液濃度及攪拌的方式【16】，其它的像添加物的種類、矽晶圓雜質的種類及蝕刻表面雜質的殘留等，都會影響到蝕刻速率及蝕刻表面粗糙度。

3.1 非等向性溼式蝕刻的反應機制

溼式蝕刻是利用特定溶液與材料表面所進行的化學反應，來去除材料表面未被光阻覆蓋的部分，來達到蝕刻的目的。溼式蝕刻的機制如圖 14 所示，可分為下列三個主要過程【17】：

1. 反應物質擴散到蝕刻表面。
2. 反應物與蝕刻表面發生化學反應。
3. 反應後的生成物從蝕刻表面擴散到溶液中。

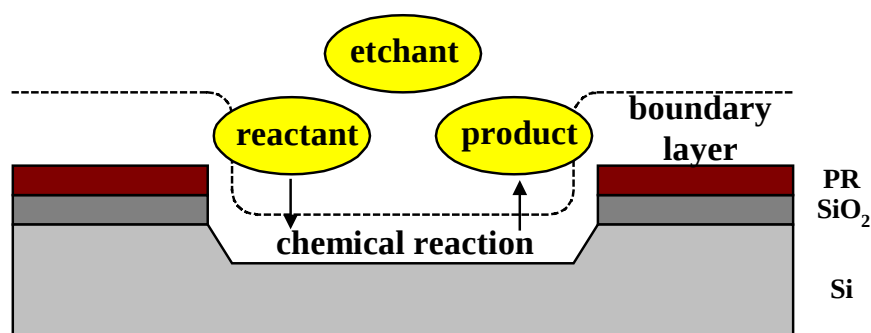


圖 14. 溼式蝕刻反應機制示意圖

由上述三個反應過程可得知，蝕刻速率快慢可由下列三個反應速率來決定。(a) 蝕刻液流至蝕刻物表面的移動速率；(b) 蝕刻液與蝕刻物表面產生化學反應的反應速率；(c) 生成物從蝕刻物表面離開的速率。蝕刻的反應物和生成物是利用蝕刻液之濃度梯度自然產生的擴散現象來達到質傳的作用，故(a)、(c)又可稱為擴散限制溶解(diffusion-limited dissolution)，利用適當的攪拌可產生強制對流(forced convection)，使擴散現象加快並減少氣泡在反應表面停留的時間，進而改善表面粗糙度及蝕刻速率。(b)的速率取決於蝕刻溫度、材料、蝕刻液的種類及濃度，跟攪拌方式則完全無關，所以又稱之為化學反應限制溶解(reaction-rate limited dissolution)，各晶格面的蝕刻速率就是因為蝕刻物表面分子與蝕刻液之化學反應速率不相等而有所差異。

在相關文獻中亦有人藉由添加劑(通常為 IPA)來得到相同的效果，但添加異丙醇則會使蝕刻反應速率降低。在沒有攪拌的情況下，蝕刻液在反應過程中所產生的氫氣泡(hydrogen bubbles)會停留在蝕刻表面一段時間才漂離反應表面，在這期間，氫氣泡如同一天然的蝕刻罩幕(etching mask)【18】，又有人稱為擬似罩幕(pseudo-masking effect)【16】，如圖 15 所示，新鮮的蝕刻液無法到達蝕刻表面產生化學反應，造成蝕刻速率降低及蝕刻表面粗糙度變差，甚至會形成小山丘(hillock)【18-22】。

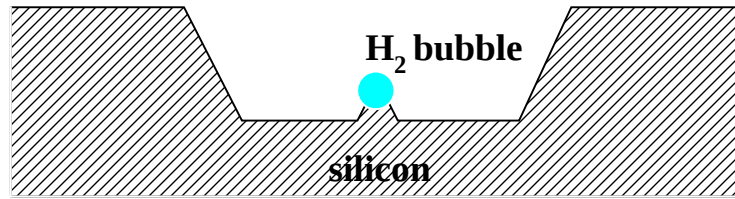


圖 15. 氫氣泡形成天然罩幕示意圖

3.2 蝕刻液

應用在非等向溼式蝕刻的蝕刻液主要分為有機及鹼性兩大類，不同的蝕刻液對相同的材料來說，蝕刻速率及表面粗糙度等有所差別，所以針對製程本身的需求而選擇適當的蝕刻液是非常重要的，下面將介紹一些代表性的蝕刻液，並比較其性質的不同。

a. EDP

Ethylenedamine 為有機淡黃色溶液，加入 pyrocatochol 後顏色會變成暗褐色，隨著反應的進行，顏色會加深，故不易觀察蝕刻表面的反應過程，蝕刻速率也會改變，這是因為蝕刻液接觸到空氣中的氧氧化所引起，此一氧化過程會使得化合物 pyrazine ($C_4H_4N_2$) 增加而改變其蝕刻速率；EDP 不具鹼金屬離子，可與 IC 製程相容，且對蝕刻停止所需的硼摻雜濃度較低，大約為 7×10^{19} 離子/ cm^{-3} ，但是 EDP 具有毒性，蝕刻操作溫度須在攝氏一百多度，危險性較高，操作及廢液處理的困難度亦較高，故在一般微機電製程中不常使用。

b. N_2H_4

為有機、無色的水溶液，具有很強的毒性及揮發性，在 $50^\circ C$ 以上就會揮發，故操作時需在良好裝置下及密閉容器中進行。其優點包

括相容於 IC 製程，對於氧化矽(SiO)及氮化矽(SiN)等介電材料蝕刻率低，Ti、Al、Cr、Au 及 Pt 等金屬也無明顯蝕刻反應，Ti 和 Al 是目前最常用的金屬材料，蝕刻時不需有其它的保護層，降低了製程的複雜性。

c. KOH

氫氧化鉀(KOH)是目前在微機電領域中最常使用的非等向蝕刻液，為一鹼金屬(Alkali metal)之強鹼蝕刻液，其金屬雜質會破壞 CMOS 的氧化層電性，所以不相容於 IC 製程，但因其價格低廉、溶液配製簡單、對矽(100)蝕刻速率也較其它的蝕刻液為快，更重要的是操作時穩定、無毒性、又無色，可以觀察蝕刻反應的情況，是目前最常使用的蝕刻液之一。

d. TMAH

氫氧化四鉀鉍(TMAH； $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)為有機、無色之水溶液，原本為半導體製程中正光阻(positive photo resist)的顯影液，但目前亦應用於蝕刻製程中。相較上述所提的兩種有機溶液，TMAH 的毒性低為其最大優點，對於氧化矽(SiO)及氮化矽(SiN)等介電材料蝕刻率低；對於 Ti 和 Al 有明顯的蝕刻，在蝕刻元件前需加入適當的矽粉末(silicon powder)，降低對鋁的蝕刻率，亦可加入酸(acid)來降低蝕刻液的 pH 值【23】，如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ ，酸與鋁會發生化學反應生成矽鋁酸鹽，矽鋁酸鹽對蝕刻液有較好的抵抗能力，可以保護鋁材的電路。TMAH 的蝕刻反應過程會因操作參數不同而有極大的差異，且長時間蝕刻蝕刻液亦不穩定。此外，適用於矽微加工的高濃度 TMAH(>15%)價格高昂，都是無法廣泛應用的原因。

參考文獻

1. H.R. Robbins and B. Schwartz, "Chemical etching of silicon-I. The system HF, HNO₃, H₂O, and HC₂C₃O₂", J. Electrochem. Soc., vol. 106, no. 6, pp. 505-508, (1959).
2. H.R. Robbins and B. Schwartz, "Chemical etching of silicon-II. The system HF, HNO₃, H₂O, and HC₂C₃O₂", J. Electrochem. Soc., vol. 107, no. 2, pp. 108-111, (1960).
3. B. Schwartz and H. R. Robbins, "Chemical etching of silicon-III. A temperature study in the acid system", J. Electrochem. Soc., vol. 108, no. 4, pp. 365-372, (1991).
4. Gregory T. A. Kovacs, Nadim I. Maluf, Kurt E. Petersen, "Bulk Micromachining of Silicon", Proceedings of the IEEE, vol. 86, no. 8, August, pp.1536-1551, (1998).
5. M. Elwenspoek, "The form of etch rate minima in wet chemical anisotropic etching of silicon", Journal of Micromechanical and Microengineering, vol. 6, pp. 405-409, (1996).
6. B. Schwartz and H. R. Robbins, "Chemical etching of silicon-IV. Etching technology ", J. Electrochem. Soc., vol. 123, no.12, pp. 1903-1909, (1976).
7. A. F. Bogenschütz, W. Krusemark, K.H. Locherer, and W. Mussinger, "Activation energies in the chemical etching of semiconductors in HNO₃-HF-CH₃COOH", J. Electrochem. Soc. Solid State, vol. 114, no. 9, pp. 970-973, Sept. (1997).
8. E. Obermaier, H. Sandmaier and K. Kuhl, IEEE Workshop on Micro-Robotics and Teleoperators, Hyannis, MA, (1987).
9. M. M. Abu-Zeid, "corner undercutting in anisotropically etched isolation contours", Journal of the Electrochemical Society, vol. 131, no. 9, pp. 2138-2142, (1984).
10. S. Kalveram and A. Neyer, "Precision molding techniques for optical waveguide devices", SPIE 3135, 2-11, (1997).
11. J. Klein, H. Guckel, D. P. Siddons, E. D. Johnson, "X-Ray masks for very deep X-Ray lithography", Microsystem Technologies 4, pp. 70-73, (1998).
12. E. D. Palik, V. M. Bermudez, and O. J. Glembocki, "Ellipsometric study of the etch-stop mechanism in heavily doped silicon", J. Electrochem. Soc., pp.

135-141, (1985).

13. T. N. Jackson, M. A. Tischler, and K. D. Wise, "An electrochemical P-N junction etch-stop for the formation of silicon microstructures", IEEE Electron. Dev. Lett., vol. EDL-2, no.2, pp. 44-45, (1981).
14. P. M. Sarro, A. W. van Herwaarden, "Silicon cantilever beams fabricated by electrochemically controlled etching for sensor applications", J. Electrochem. Soc., vol. 133, no. 8, pp. 1724-1729, (1986).
15. M. Hirata, S. Suwazono, and H. Tanigawa, "Diaphragm Thickness control in silicon pressure sensors using an anodic oxidation etch-stop", J. Electrochem. Soc., vol. 134, no. 8, pp. 2037-2041, (1987).
16. 莊達人, VLSI 製造技術, 高立圖書有限公司.
17. T. Baum, D. J. Schiffrin, "AFM study of surface finish improvement by ultrasound in the anisotropic etching of Si<100> in KOH for micromachining applications", J. Micromech. Microeng. Number 4, pp. 338-342, (1997).
18. S. S. Tan, M. L. Reed, H. Han, R. Boudreau, "Mechanisms of etch hillock formation", J. Micro Electro Mechanical Systems, vol. 5, no. 1, pp. 66-72, (1996).
19. Y. K. Bhatnagar and A. Nathan, "On pyramidal protrusions in anisotropic etching of <100> silicon", Sensors and Actuators A, vol. A36, pp. 233-240, (1993).
20. W. K. Choi, J. T. L. Luo, P. Tan, C. M. Chua, T. H. and Y. Bai, "Characterisation of pyramid formation arising from the TMAH etching of silicon", Sensors and Actuators A, vol. A71, pp. 238-243, (1998).
21. L. M. Landsberger, S. Naseh, M. Kahrizi and M. Paranjape, "On hillocks generated during anisotropic etching of Si in TMAH", Journal of Microelectromechanical System, vol. 5, no. 2, pp. 106-116, (1996).
22. Tabata, "pH-controlled TMAH etchants for silicon micromaching", Transducers '95, pp. 83-86.
23. M. Madou, Fundamentals of microfabrication, CRC Press, New York, pp. 145-186, (1997).