

文章编号 1004-924X(2013)06-1531-06

## 复合湿法腐蚀工艺制备硅基三维曲面

黎永前\*, 李 薇, 郭勇君, 苏 磊

(西北工业大学 空天微纳系统教育部重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:**提出了将各向异性湿法腐蚀与各向同性湿法腐蚀相结合的复合工艺,通过控制刻蚀工艺参数进行体硅加工,成功刻蚀了硅基材料三维曲面回转体结构。在各向同性腐蚀过程中,由各向异性刻蚀得到的多面体结构的表面垂直腐蚀速率与刻蚀液浓度呈指数关系,而搅拌使得多面体结构表面峰值与谷底的刻蚀液存在流速差,基于此原理可得到光滑的三维曲面。刻蚀过程中,通过各向异性湿法腐蚀控制结构深度,通过各向同性湿法腐蚀“抛光”结构曲面。最后,采用实验优化湿法腐蚀过程的工艺参数,基于直径为 600~1 000  $\mu\text{m}$  的圆形掩模板,在硅材料表面制备得到了高度为 100~200  $\mu\text{m}$  的三维曲面回转结构。提出的工艺简单、有效且便于操作,有望用于制作不同曲面形状的三维硅结构及聚合物光学器件模具。

**关键词:**体硅加工;湿法腐蚀;各向异性;各向同性;硅模具;三维曲面

**中图分类号:** TN305.99 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132106.1531

## Fabrication of three-dimensional silicon profile by wet etching

LI Yong-qian\*, LI Wei, GUO Yong-jun, SU Lei

(Key Laboratory of Micro/Nano Systems for Aerospace of the Ministry of Education,  
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

\* Corresponding author, E-mail: liyq.nwpu@gmail.com

**Abstract:** A fabrication method combining anisotropic wet etching with isotropic wet etching process is proposed to obtain silicon-based three-dimensional curved rotary profile. In the isotropic etching process, the corrosion rate increases exponentially with the concentration of the etching solution in the vicinity of the silicon surface. The little fluctuation of etching solution concentration varies significantly due to the velocity of the etching liquid flow. On this principle, the surface peak and the bottom of octahedral structure obtained by anisotropic etching are polished by the flow difference existing in the condition of the stirring until one smooth three-dimensional surface occurs. By using the anisotropic wet etching to control the depth of the structure and the isotropic wet etching process to polish the curved surface of the structure, a silicon-based three-dimensional curved rotary profile with the height of 100–200  $\mu\text{m}$  is fabricated based on a circle mask pattern with the diameter of 600–1 000  $\mu\text{m}$ . The method proposed is simple, effective and can be used in fabrication of various three-dimensional silicon molds.

**收稿日期:** 2012-12-28; **修订日期:** 2013-01-28.

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(No. 51175436);西北工业大学基础研究基金资助项目(No. JC200811);航空科学基金资助项目(ASFC-No. 2012ZC \* \* \* \*);辽宁省微纳技术系统及系统重点实验室开放基金资助项目。

**Key words:** silicon processing; wet etching; anisotropic; isotropic; silicon mold; three-dimension curved profile

## 1 引言

硅微加工技术是微机械电子系统(Micro Electronic Mechanical System, MEMS)的核心技术,硅微加工技术的应用拓展了微电子领域的可加工范围,使得制作微米甚至纳米级硅基材料结构成为可能。硅微加工技术不仅在尺度上达到纳米数量级,还可以通过精确控制其刻蚀断面从表面微机械加工,发展到体微机械加工,即利用干法刻蚀、湿法腐蚀等方法制作硅基三维结构<sup>[1]</sup>。作为典型的三维结构制作技术,体硅加工出的悬空臂梁、孔等结构广泛应用于微型构件、微型传感器等结构中,而加工的三维曲面结构还可用于进行微流控光学应用的研究,如微型透镜、曲面沟道、仿生结构等<sup>[2]</sup>。

实现三维硅基材料加工的方法主要有干法刻蚀和湿法腐蚀。干法刻蚀方法是典型的三维硅基结构加工工艺,主要包括反应离子刻蚀以及电感耦合等离子体刻蚀。低温 ICP-RIE 干法刻蚀技术<sup>[1]</sup>可以实现深硅刻蚀,得到微柱阵列、深悬臂梁、深孔等结构。加氢辅助 RIE 干法刻蚀方法,可以通过控制刻蚀气流量、等离子体功率、时间等工艺参数实现小尺寸的大纵横比刻蚀,得到空心棒、圆筒、曲面空心柱等三维结构<sup>[3]</sup>。通过改变工艺中刻蚀气体含量及刻蚀温度,干法刻蚀可以实现 20 : 1 的深宽比以及垂直侧壁,但无法加工弧形或斜壁面结构。C. M. Waits 等<sup>[4]</sup>将灰度光刻与 DRIE 相结合进行精确的选择性刻蚀,形成楔状三维立体结构。硅基材料湿法腐蚀方法也是比较常用的三维硅结构加工方法,包括各向异性腐蚀和各向同性腐蚀。通过选择晶向效应、限制平面、凹凸切口等辅助工艺,藉此实现硅晶面选择<sup>[5]</sup>。通过选择腐蚀液以及控制腐蚀过程中的温度、刻蚀液浓度、刻蚀时间等参数,可以制备出球形三维模具,聚合物复制后可以得到表面平滑的三维球形透镜<sup>[6-7]</sup>。但是,受刻蚀晶向和刻蚀速率的影响,这种方法只能加工半球形或半椭球形模具,而不能控制曲面轮廓。

在生物医学工程<sup>[8-9]</sup>、视觉仿生学研究<sup>[10]</sup>中,

需要制备三维曲面轮廓聚合物结构,如微针、复眼透镜等。本文提出将干法刻蚀与各向异性湿法腐蚀、各向同性湿法腐蚀相结合的一种复合制备工艺,如图 1 所示。首先刻蚀出可控的三维曲面回转体结构。然后通过控制工艺过程中刻蚀时间、温度、溶液浓度,以及刻蚀液的搅拌速度等参数得到不同尺寸的高深宽比的三维曲面结构。作为实例,本文利用制备的三维硅结构进行了聚合物透镜复制。

## 2 硅基曲面结构制作工艺

### 2.1 三维曲面结构湿法腐蚀复合工艺

本文提出的复合湿法腐蚀工艺体硅微加工过程如图 1 所示,在硅片基底上利用 PECVD 工艺双面沉积  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为保护膜,然后,在硅片双面旋涂光刻胶掩模进行光刻,通过 RIE 刻蚀得到  $\text{Si}_3\text{N}_4$  图形阵列成为后续湿法刻蚀工艺的保护层,在丙酮溶液中浸泡硅片,最后,去除正面圆形阵列及硅片背面光刻胶干法刻蚀过程结束。

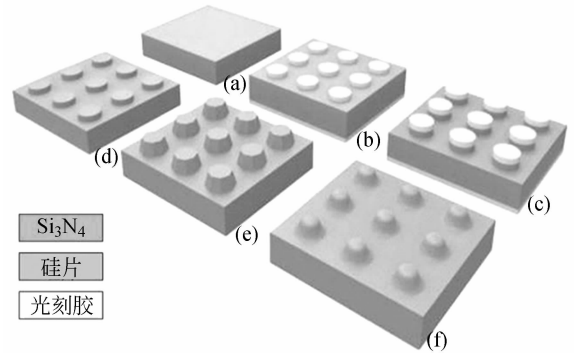


图 1 三维曲面复合湿法腐蚀制备工艺;(a) PECVD 沉积  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (b) 光刻形成图形阵列 (EPG533); (c) RIE 干法刻蚀转移图形至  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (d) 去除光刻胶; (e) KOH 溶液各向异性湿法腐蚀; (f) HF 与  $\text{HNO}_3$  溶液各向同性湿法腐蚀

Fig. 1 Composite preparation process of 3D surface wet etching (a) Deposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by PECVD; (b) Pattern array formed by photolithography; (c) Graphics transferred to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by RIE dry etching; (d) Removal of photo resist; (e) Anisotropic wet etching by KOH; (f) Isotropic wet etching by HF &  $\text{HNO}_3$ .

下面将硅片浸泡于  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $30\%$  KOH 溶液中进行各向异性湿法腐蚀,其(100)晶面刻蚀速率为  $0.8\ \mu\text{m}/\text{min}$ ;刻蚀时间为  $130\ \text{min}$  左右;刻蚀深度约为  $100\ \mu\text{m}$ ;腐蚀  $\text{Si}_3\text{N}_4$  约  $130\ \text{nm}$ 。当硅片表面晶面为(100)面,掩模开口为圆形窗口时,经过 KOH 各向异性湿法腐蚀后表面形成的凸起结构为八面体。

最后,利用体积比为  $3:2:5$  的氢氟酸、硝酸与去离子水溶液进行各向同性湿法腐蚀。通过多次试验,腐蚀时间优化结果约为  $50\sim 60\ \text{min}$ ,最终得到三维曲面回转体结构,如图 1(e)和 1(f)所示。由于各向同性湿法腐蚀较难实现选择性腐蚀,实验中选择  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为复合腐蚀工艺的保护膜。将 2 种湿法腐蚀方法相结合,通过优化各工艺参数,刻蚀出深度大于  $100\ \mu\text{m}$  的不同径向尺寸的回旋体阵列,如图 1 所示。

## 2.2 各向异性湿法腐蚀

各向异性湿法腐蚀是利用单晶硅的不同晶面在碱性溶液中腐蚀速率不同对硅进行微加工,从而在硅的各个晶面形成不同的刻蚀断面。其腐蚀剂包括有机腐蚀剂(如 EPW、TMAH)和无机腐蚀剂(如 NaOH、KOH)等碱性溶液<sup>[5]</sup>。

以 KOH 为各向异性湿法腐蚀剂时,单晶硅的主要腐蚀晶面包括(110)、(111)、(100)晶面<sup>[11]</sup>。由于单晶硅(111)面原子密度较高,水分子容易附着于该面,且(111)面每个原子只有一个悬挂键,而(100)面每个原子具有 2 个悬挂键,因此移去(111)面的原子所需能量比(100)面高。即在硅的各向异性腐蚀过程中,各晶面之间的刻蚀速率有如下关系,即: $E_{(100)} > E_{(110)} > E_{(111)}$ ,腐蚀自停止面是(111)面,(100)面与(111)面夹角为  $54.74^{\circ}$ 。硅片表面晶面为(100)面,当掩模开口为方形窗口时,经过 KOH 各向异性湿法腐蚀后表面形成的凸起图形为椎体;掩模开口为圆形窗口时,则各向异性腐蚀后形成的图形八面体<sup>[12]</sup>。

各向异性刻蚀过程中,腐蚀表面质量随 KOH 浓度的增加而提高,当 KOH 溶液浓度为  $30\%$ ,温度为  $80^{\circ}\text{C}$  时,溶液对(100)面的刻蚀速率约为  $0.8\ \mu\text{m}/\text{min}$ ,对腐蚀掩模  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的刻蚀速率为  $1\ \text{nm}/\text{min}$ 。

## 2.3 各向同性湿法腐蚀

在理想情况下,硅的各向同性湿法腐蚀会使硅晶体各个晶面方向的刻蚀速率相同。其刻蚀原

理与各向异性湿法腐蚀不同,利用硝酸和氢氟酸溶液为刻蚀剂,在刻蚀过程中,硅表面被浓硝酸氧化,所产生的氧化物再被氢氟酸反应溶解<sup>[13]</sup>。图 2 为实验中 HF、 $\text{HNO}_3$  与去离子水混合溶液对硅的腐蚀速率图。图中区域 1 显示氢氟酸浓度较高,刻蚀速率曲线平行于硝酸浓度,即刻蚀速率随硝酸浓度增加而线性提高;区域 2 中硝酸浓度较高,腐蚀速率由氢氟酸浓度控制,速率曲线平行于氢氟酸浓度,即刻蚀速率正比于氢氟酸浓度;区域 3 显示当溶液浓度降低至某个程度后,腐蚀速率迅速减小。腐蚀速率最高时,氢氟酸和硝酸的相对浓度比为  $2:1$ ,最大的腐蚀速率约为  $800\ \mu\text{m}/\text{min}$ <sup>[14]</sup>。

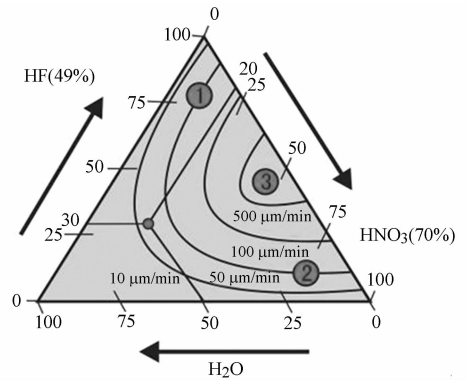


图 2 各向同性湿法腐蚀硅速率图<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Wet etching rate of isotropic of silicon<sup>[15]</sup>

由图 2 可见,在各向同性腐蚀过程中,腐蚀速率与酸浓度成近似指数关系,即当刻蚀液浓度发生微小变化时,刻蚀表面的腐蚀速率存在明显差异。本文正是利用这个原理,在各向同性腐蚀过程中将各向异性刻蚀得到的八面体结构或者椎体结构通过磁力搅拌,由于微观表面峰值与谷底的刻蚀液存在流速差,使得凸起部位的刻蚀速率大于凹陷部位的刻蚀速率,这样通过合理控制刻蚀时间以及搅拌速度,可以得到光滑的三维曲面。

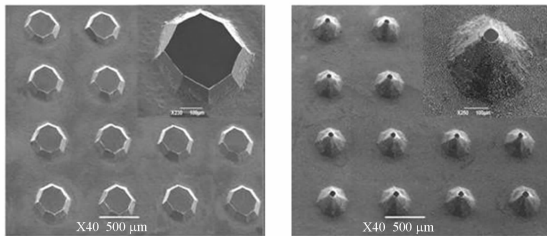
实验过程中,用去离子水作硝酸与氢氟酸混合溶液的稀释剂,通过多种溶液比例试验,确定各向同性腐蚀溶液 HF、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比为  $3:2:5$ 。

## 3 结果与讨论

实验过程中,由 RIE 干法刻蚀得到  $\text{Si}_3\text{N}_4$  保

护图形,各向异性湿法腐蚀得到四棱锥体或者八面体结构,利用腐蚀液在结构表面的流速差控制表面凸起和凹陷部位的刻蚀速率,将上述八面体或者四棱锥体结构表面“抛光”,得到三维曲面硅结构。在各向异性湿法腐蚀过程中,需控制腐蚀液浓度、溶液温度等参数,以保证刻蚀速率;在各向同性湿法腐蚀中,主要控制溶液比例、搅拌速度和腐蚀时间,以控制溶液对掩模的刻蚀速率以及最终曲面形状。

图 3 是直径为  $600\ \mu\text{m}$  的圆形阵列经过湿法腐蚀得到的 SEM 图。图 3(a) 为各向异性湿法腐蚀得到八面体结构,右上角为单个结构放大图;图 3(b) 经过各向同性腐蚀后得到的光滑圆锥回转体。



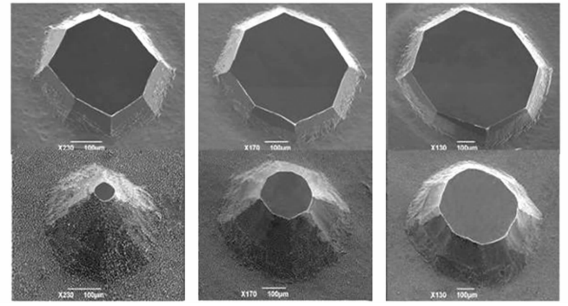
(a) 各向异性刻蚀阵列 (b) 复合湿法刻蚀阵列  
(a) Array after anisotropic etching (b) Array after multi-wet etching

图 3 圆形图形阵列结构 SEM 图

Fig. 3 Scanning electron microscopes of disk arrays

图 4 为不同尺寸掩模图形,采用湿法各向同性腐蚀前后结构 SEM 图。采用各向异性湿法腐蚀得到八面体锥形结构,再进行湿法各向同性腐蚀后得到三维曲面结构。通过多次试验,最终确定各向异性湿法腐蚀中 KOH 溶液浓度为 30%,温度为  $80\ ^\circ\text{C}$ ,刻蚀时间为 120 min,各向同性刻蚀时间为 50~60 min,溶液中氢氟酸、硝酸、去离子水体积比为 3:2:5。

为提高腐蚀结构表面质量,实验调整了各向同性湿法腐蚀液中  $\text{HNO}_3$  的浓度参数,当调整  $\text{HF}:\text{HNO}_3 \geq 1:9$  时,表面粗糙度可以控制在几十纳米以内<sup>[6-7,15]</sup>。对腐蚀后得到的三维结构的表面粗糙度进行测试,利用表面轮廓仪 (Veeco, NT1100) 测量采用复合湿法腐蚀得到的  $600\ \mu\text{m}$  三维回转体的表面粗糙度。结果如图 5 所示,腐蚀平面粗糙度  $R_a$  值为 42.46 nm。在各向同性湿



(a)  $600\ \mu\text{m}$  (b)  $800\ \mu\text{m}$  (c)  $1\ 000\ \mu\text{m}$

图 4 不同直径圆形图形经过各向异性湿法腐蚀得到八面体结构(上),再进行各向同性湿法腐蚀得到的三维曲面回转体结构(下)

Fig. 4 Octahedron after anisotropic wet etching and three-dimensional curved surface structure after multi-wet etching process (Different diameter circular)

法腐蚀过程中,影响表面粗糙度的因素包括溶液搅拌速度及腐蚀液中  $\text{HNO}_3$  浓度,因此可通过测量腐蚀平面粗糙度代替回转结构表面粗糙度。

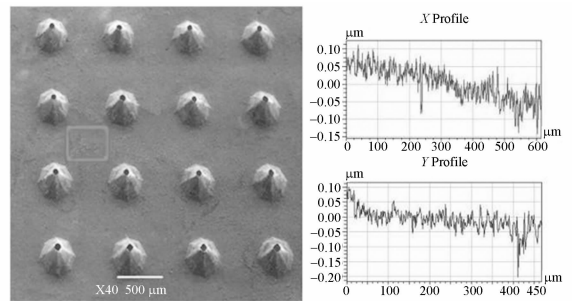


图 5 复合湿法腐蚀工艺结果表面粗糙度。右图为标记部分测量得到的表面粗糙度 (Veeco, NT1100)

Fig. 5 Surface roughness results from multi-wet etching process. The right part presents the roughness measured by NT1100 (Veeco). Measured spot is marked by square in left.

作为应用实例,采用 PDMS 浇铸方法<sup>[16]</sup>制备了凹透镜阵列。由图 3(b) 制备的透镜测试效果显示在图 6 中,其中 PDMS 厚度为 0.5 mm。对于直径为  $600\ \mu\text{m}$  的透明聚合物透镜,本文利用图像处理方法测量其轮廓形状,用透射光强度表示其曲面轮廓。图中轮廓图像经过三阶高斯数字滤波和曲面拟合处理,图中的局部误差为显微镜光学系统表面污点导致。

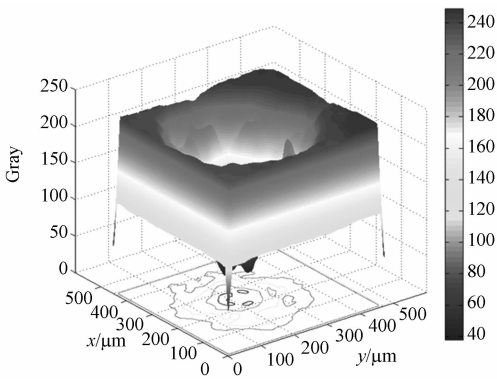


图6 三维硅模具制备的微透镜轮廓。图中纵坐标和色柱灰度值表示透镜透射光的相对值(0~256)

Fig.6 Contour image of microlens made by three-dimensional silicone mold. Relative value of lens transmitted light (0~256) is represented by ordinate value and grayscale value of figure

## 4 结 论

硅基材料的三维曲面结构在微型传感器及微流控光学等 MEMS 器件中有重要应用。为了形

成高深宽比的三维曲面回转结构,本文利用在各向同性湿法腐蚀工艺中,刻蚀速率受表面腐蚀液流速影响的规律,提出了一种硅材料三维曲面复合制备工艺该工艺将各向异性与各向同性湿法腐蚀相结合,通过控制刻蚀工艺参数进行体硅加工。采用这种将各向异性湿法腐蚀与各向同性湿法腐蚀结合的复合工艺,将直径为 600~1 000  $\mu\text{m}$  的圆形掩模板制备得到较好的三维曲面回转结构。作为一种新型的三维硅基结构制作方法,它能够简单而有效地实现硅基材料三维曲面结构加工,可望用于制备三维聚合物微透镜、微腔体结构。

## 5 致 谢

本论文工作得到国家自然科学基金(51175436)、西北工业大学基础研究基金(JC200811)、航空科学基金(ASFC-No. 2012ZC \* \* \* \*)、辽宁省微纳米技术及系统重点实验室开放基金项目资助。在此感谢中科院电子所毋正伟研究员所给予的指导和无私讨论。

## 参考文献:

- [1] SOKEMEN U, STRANZ A, FUNDLING S, *et al.*. Capabilities of ICP-RIE cryogenic dry etching of silicon; review of exemplary microstructures [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19:1-8.
- [2] ALBERO J, GORECKI C, NIERADKO L, *et al.*. Matrixes of unconventional micro-optical components molded with etched silicon[J]. *Journal European Optical Society*, 2010, 5:1-9.
- [3] MEHRAN M, SANAEE Z, ABDOLAHAD M, *et al.*. Controllable silicon nano-grass formation using a hydrogenation assisted deep reactive ion etching [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2011, 14:199-206.
- [4] WAITS C M, MORGAN B, KASTANTIN M, *et al.*. Microfabrication of 3D silicon MEMS structures using gray-scale lithography and deep reactive ion etching [J]. *Sensors and Actuators A*, 2005, 119:245-253.
- [5] TELLIER C R. Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution [J]. *Journal of materials science*, 1998, 33:117-131.
- [6] ALBERO J, NIERADKO L, GORECKI C, *et al.*. Fabrication of spherical microlenses by a combination of isotropic wet etching of silicon and molding techniques [J]. *Optics Express*, 2009, 8 (17): 6283-6292.
- [7] BARANSKI M, ALBERO J, KASZTELANIC R, *et al.*. A numerical model of wet isotropic etching of silicon molds for microlenses fabrication [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(11):681-688.
- [8] JEONG W, LEE A, JUNG-HWAN PARK B, *et al.*. Dissolving microneedles for transdermal drug delivery [J]. *Biomaterials*, 29 (2008): 2113-2124.
- [9] JUNG-HWAN PARK, YONG-KYU YOON, SEONG-O CHOI, *et al.*. Tapered conical polymer microneedles fabricated using an integrated lens technique for transdermal drug delivery [J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2007, 54 (5):903-913.
- [10] LEE L P, SZEMA R. Inspirations from biological optics for advanced photonic systems [J]. *Science*,

2005, 310(5751): 1148-1150.

- [11] 崔岩, 石二磊, 夏劲松, 等. 掩模偏转方向对硅尖形状的影响[J]. 光学精密工程, 2009, 17(8): 1865-1869.
- CUI Y, SHI E L, XIA J S, *et al.*. Effect of changing mask direction on tip shape [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(8): 1865-1869. (in Chinese)
- [12] MATOVIC J, JAKSIC Z. Three-dimensional surface sculpting of freestanding metal-composite nanomembranes[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87: 1487-1490.
- [13] DANTAS M O S, GALEAZZO E, PERES, *et al.*. Silicon micromechanical structures fabricated by electrochemical process[J]. *Sensors Journal*, 2003, 09: 722-727.

- [14] 崔铮. 微纳米加工技术及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- CUI ZH. *Nanofabricationg Technologies and Applications* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005. (in Chinese)
- [15] SCHWARTZ B, ROBBINS H. Chemical etching of silicon: IV [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1976, 123(12): 1903-1909.
- [16] 张平, 胡亮红, 刘永顺. 主辅通道型微混合器的设计与制作[J]. 光学精密工程, 2010, 18(4): 872-879.
- ZHANG P, HU L H, LIU Y SH. Design and fabrication of micromixer with main-assist channels [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(4): 872-879. (in Chinese)

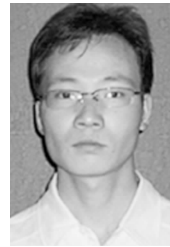
#### 作者简介:



**黎永前** (1970—), 男, 陕西西安人, 博士, 副教授, 1998年、2003年于西北工业大学分别获得硕士、博士学位, 2011年在美国 UC Berkeley 做访问学者。研究方向: 1. 光电测试计量理论与技术: 研究光电传感器、测试方法及其应用技术, 基于微流体与光学集成的生物检测方法。2. 微纳光学理论及应用: 微纳结构与中远红外光、太赫兹电磁波的相互作用及应用研究。E-mail: liyq.nwpu@gmail.com



**李 薇** (1988—), 女, 陕西渭南人, 硕士, 2010年于浙江理工大学获得学士学位, 主要从事光电测试计量理论与技术方面的研究。E-mail: liwei426@mail.nwpu.edu.cn



**郭勇君** (1987—), 男, 陕西商洛人, 硕士, 2011年于长安大学获得学士学位, 主要从事微纳光学理论及应用方面的研究。E-mail: guoyongjun99@mail.nwpu.edu.cn



**苏 磊** (1990—), 男, 山西原平人, 硕士, 2011年于西北农林科技大学获得学士学位, 主要从事基于微流体与光学集成的生物检测方面的研究。E-mail: suleisl@mail.nwpu.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)