

# 硅微机械加工技术

黄庆安 编著

科学出版社

TN/304.105

H90

385890

# 硅微机械加工技术

黄庆安 编著

TN304.105

H90

科学出版社

1996

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书系统地阐述硅微机械加工技术的基本原理和方法。全书共九章。第一章至第五章论述硅的湿法腐蚀原理和方法；第六章论述硅表面微机械加工技术；第七章介绍硅的干法刻蚀原理；第八章和第九章论述硅键合技术。书中附有大量图表资料，具有较高的参考价值。

本书可作为高等学校微电子专业及其相关专业的研究生、本科生的教学参考书，也可供从事传感器、执行器、电力电子、光电子、真空微电子学和半导体集成电路研究的科研人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

硅微机械加工技术/戴庆安编著. —北京:科学出版社, 1995. 12

ISBN 7-03-004784-8

I. 硅… I. 戴… 硅-半导体工艺-半导体表面-  
研磨(金属切削)-腐蚀-研究

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 07038 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1996 年 1 月 第 一 版

\* 开本: 787×1092 1/32

1996 年 1 月 第一次印刷

印张: 8 5/8

印数: 1—1000

字数: 240 000

定 价: 18.00 元

## 序 言

硅微机械加工技术是伴随硅固态传感器的研究、开发而发展起来的准三维加工技术。硅平面加工技术为今天的硅器件和集成电路,以及其他多种固态电子器件的发展起了重要的推动作用,因此,硅微机械加工技术及其与硅平面相结合的加工技术,对固态传感器的重要性也就可想而知了。

本书中,硅微机械加工技术的内容包括体微机械加工技术、表面微机械加工技术,以及键合技术。体微机械加工技术介绍用腐蚀工艺对硅进行准三维加工,主要有硅各向同性腐蚀和各向异性腐蚀技术、腐蚀速率和终点的控制技术。腐蚀方法有单纯化学腐蚀和电化学腐蚀。腐蚀试剂是液体或者气体,相应的腐蚀方法分别称为湿法腐蚀和干法腐蚀。利用硅腐蚀这一技术,可以制造出多种形状的微结构件,如微型压力(或力)传感器的硅杯、微型加速传感器的悬臂梁和空腔等。表面微机械加工技术,主要介绍多层薄膜的沉积或生长,以及选择腐蚀技术。采用选择腐蚀多层膜中某一层薄膜技术——牺牲层技术,导致了一种新的准三维技术的诞生。这一技术可用于制造微腔、微桥、硅多晶马达和谐振器等,它们有的是静止的微结构件,有的是可动的微结构件。键合技术,主要介绍硅与玻璃的静电键合、硅与硅的直接键合,它们是生产微型压力(或力)传感器的关键技术。总之,巧妙地利用上述这些技术,可以研制出多种用途的微结构件,它们除用于规模生产硅微型固态压力传感器外,还可广泛用于其他多种器件,如电力电子器件、真空场发射阵列器件、扫描隧道显微镜中的微探针

头、微电子机械系统,等等.

本书是黄庆安博士根据自己多年的科研工作经验、教学工作经验,以及在大量阅读文献资料的基础上撰写而成的.据我所知,目前国内外尚无这方面内容的书籍.本书取材广泛,叙述严谨,内容侧重于基本原理和实验方法,还介绍了微机械加工技术的应用领域,并附有大量图表资料,可供查阅.

我认为这是一位青年教师潜心写成的一本专著,特郑重地推荐给广大读者.

王渭源

1994年11月

## 前 言

硅材料也许是人类迄今为止了解得最为深刻的材料。硅的矿藏十分丰富,在地球上,各元素中硅的含量仅次于氧,排在第二位。可以说,硅材料取之不尽,用之不竭。硅单晶具有极好的电子学方面的特性,微电子技术就是利用了它的这一特性。硅也有很高的机械特性,例如,硅单晶的断裂强度( $7.0 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ )比不锈钢( $2.1 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ )的高;努氏硬度( $850 \text{ kg/mm}^2$ )比不锈钢( $660 \text{ kg/mm}^2$ )的强;弹性(杨氏模量  $1.9 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ )与不锈钢( $2.0 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ )的相近。因此,硅材料在机电一体化发展中有着诱人的前景。

从 60 年代开始,人们集中进行集成电路的研究与开发,到 70 年代末期,集成电路工艺和计算技术的发展使得复杂的数据处理变得简单、精确。集成电路高的性能价格比使电子学新的应用障碍不再是微处理器或存储器,而是与之有关的接口功能——传感器、执行器和电力电子器件。传感器是把非电信号(如机械、热和磁等信号)转变为电信号,从而为处理系统提供输入(接收)功能;执行器是把电信号转变为非电信号,从而为处理系统提供输出(驱动)功能;电力电子器件则具有将强电与弱电相结合的功能。

70 年代末到 80 年代初,传感器、执行器和电力电子器件的研究异军突起。这些研究,以硅材料为基础,采用了大规模集成技术,其目的在于使传感器、执行器和电力电子器件与集成电路集成,并形成产业化。硅微机械加工技术(silicon micromachining technology)正是在这种形势下兴起与发展起

来的. 如果用不太严格的定义来讲, 集成电路工艺基本上是一种平面工艺, 而硅微机械加工技术则是强调纵深方向的加工技术.

硅微机械加工技术的主要内容有: 体硅微机械加工, 主要包括硅的湿法和干法腐蚀; 表面微机械加工, 主要包括结构层和牺牲层的制备与腐蚀; 键合技术, 主要包括静电键合和热键合; LIGA(光刻电铸成型)和 SLIGA(牺牲层光刻电铸成型)技术等. 这些技术在实际应用过程中还要借助于集成电路工艺, 如光刻、扩散、离子注入、外延和淀积等技术.

硅微机械加工技术的主要应用领域有:

- (1) 传感器, 包括机械类、磁类、热类和化学类传感器.
- (2) 执行器, 包括微马达、微齿轮、泵、阀门、喷嘴等.

如果将执行器或者机械类传感器与集成电路相结合, 就可构成微电子机械系统(MEMS).

(3) 电力电子器件, 包括垂直导电型 MOS(VMOS)、V型槽垂直导电型 MOS(VVMOS)器件、绝缘体上硅膜(SOI)材料上的各类高压大电流器件.

(4) 光电子器件, 例如多孔硅发光器件、光源与光纤的耦合、光波导、太阳能电池, 以及用于投影式电视的微镜阵列等.

(5) 真空微电子器件, 例如场发射阵列、真空微电子管的封装和扫描隧道显微镜(STM)探头等.

从 1987 年开始, 笔者在童勤义教授指导下从事微机械加工技术的研究工作, 深深感到国内外对应用方面的研究异常活跃, 例如科学出版社曾出版一套《半导体敏感器件丛书》(九册), 反映了我国在这方面的研究状况和学术水平. 国外也有一些传感器方面的书籍, 如 S. Middlehock 著的“Silicon Sensors”, R. S. Muller 等著的“Microstructure Sensors”等, 但是缺少比较全面系统地论述硅微机械加工技术工艺方面的书

籍.有鉴于此,笔者结合自己的科研工作,查阅了大量参考文献,于1991年写出了《硅微机械加工技术》讲义,为研究生讲授.本书就是在该讲义的基础上修改、补充而写成的.吕世骥教授对讲义初稿进行了审阅,提出了极其宝贵的修改意见,在此表示感谢.由于篇幅所限,本书侧重于硅微机械加工技术的基本原理和基本方法,对其应用仅作最简单的介绍.

在本书写作过程中,自始至终得到东南大学微电子学科主任魏同立教授的关怀与支持;作者还就本书内容与黄金彪博士、陈军宁博士、傅兴华教授、张会珍工程师等作过有益的讨论;东南大学微电子学科91年级、92年级的硕士生和博士生对本书的内容也提出过合理的建议.值此机会,作者谨向他们表示由衷的感谢.作者还要特别感谢国家MEMS攀登计划首席科学家、中国科学院传感技术联合开放实验室主任王渭源教授,他在百忙中对本书内容提出了指导性意见,并为本书作序.

由于作者水平所限,加之写作时间较为仓促,书中难免有一些不妥和错误之处,恳请读者指教.

黄庆安

1994年10月于东南大学

# 目 录

序言

前言

|                              |    |
|------------------------------|----|
| <b>第一章 硅的各向同性腐蚀</b> .....    | 1  |
| 1.1 各向同性腐蚀原理 .....           | 1  |
| 1.2 影响各向同性腐蚀的因素 .....        | 4  |
| 1.2.1 温度的影响 .....            | 4  |
| 1.2.2 腐蚀液成分的影响 .....         | 7  |
| 1.2.3 成分比对硅表面形貌及角、棱的影响 ..... | 11 |
| 1.3 各向同性自停止腐蚀 .....          | 15 |
| 参考文献 .....                   | 18 |
| <b>第二章 阳极腐蚀</b> .....        | 19 |
| 2.1 阳极腐蚀原理 .....             | 19 |
| 2.2 影响阳极腐蚀的因素 .....          | 22 |
| 2.2.1 掺杂浓度的影响 .....          | 22 |
| 2.2.2 外部电压及 HF 浓度的影响 .....   | 23 |
| 2.3 采用阳极腐蚀的自停止腐蚀方法 .....     | 27 |
| 2.4 多孔硅 .....                | 29 |
| 2.4.1 多孔硅的制备 .....           | 29 |
| 2.4.2 多孔硅的特性 .....           | 31 |
| 2.4.3 多孔硅的形成机制 .....         | 32 |
| 2.5 多孔硅的应用 .....             | 44 |
| 2.5.1 绝缘体上硅材料 .....          | 44 |
| 2.5.2 隐埋导电层 .....            | 45 |
| 2.5.3 气、湿敏传感器 .....          | 46 |

|            |                            |            |
|------------|----------------------------|------------|
| 2.5.4      | 场发射阴极 .....                | 47         |
| 2.5.5      | 发光器件 .....                 | 48         |
|            | 参考文献 .....                 | 49         |
| <b>第三章</b> | <b>各向异性腐蚀 .....</b>        | <b>51</b>  |
| 3.1        | 各向异性腐蚀原理 .....             | 51         |
| 3.1.1      | KOH 系统 .....               | 51         |
| 3.1.2      | EPW 系统 .....               | 57         |
| 3.2        | 腐蚀速率与掺杂浓度的关系 .....         | 64         |
| 3.2.1      | 腐蚀速率与掺杂浓度的关系 .....         | 64         |
| 3.2.2      | 重掺杂硅自停止腐蚀机制 .....          | 71         |
| 3.3        | 腐蚀速率与晶体取向的关系 .....         | 81         |
| 3.3.1      | 硅晶向和晶面的表示方法 .....          | 81         |
| 3.3.2      | 各向异性腐蚀的特点 .....            | 85         |
| 3.3.3      | 各向异性腐蚀的机制 .....            | 93         |
| 3.3.4      | 各向异性腐蚀剂腐蚀出微结构的特点 .....     | 96         |
| 3.4        | 各向异性自停止腐蚀的方法 .....         | 110        |
| 3.4.1      | SiO <sub>2</sub> 的腐蚀 ..... | 111        |
| 3.4.2      | 重掺杂自停止腐蚀技术 .....           | 111        |
| 3.4.3      | (111)面自停止腐蚀技术 .....        | 114        |
| 3.5        | 各向异性腐蚀的应用 .....            | 115        |
| 3.5.1      | 传感器 .....                  | 116        |
| 3.5.2      | 电力电子器件 .....               | 119        |
| 3.5.3      | 场发射阵列 .....                | 120        |
| 3.5.4      | STM 探头 .....               | 120        |
| 3.5.5      | 太阳能电池 .....                | 122        |
|            | 参考文献 .....                 | 123        |
| <b>第四章</b> | <b>电钝化腐蚀 .....</b>         | <b>127</b> |
| 4.1        | 电钝化腐蚀原理 .....              | 127        |
| 4.1.1      | 电钝化腐蚀的电流-电压特性 .....        | 127        |
| 4.1.2      | 电钝化腐蚀的机制 .....             | 129        |

|                                  |                                                       |            |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.3                            | 电钝化腐蚀的相关因素 .....                                      | 132        |
| 4.1.4                            | 光照对电钝化腐蚀的影响 .....                                     | 134        |
| 4.2                              | P-N 结自停止腐蚀的方法 .....                                   | 138        |
| 4.2.1                            | P-N 结自停止腐蚀的原理 .....                                   | 138        |
| 4.2.2                            | P-N 结自停止腐蚀的四电极系统 .....                                | 142        |
| 4.2.3                            | 制备悬臂梁的方法 .....                                        | 145        |
| 4.3                              | 制备 P 型硅膜的脉冲电压方法 .....                                 | 148        |
| 4.3.1                            | 电钝化层的溶解特性 .....                                       | 148        |
| 4.3.2                            | P 型硅膜的制备 .....                                        | 150        |
|                                  | 参考文献 .....                                            | 152        |
| <b>第五章 自停止腐蚀方法的比较 .....</b>      |                                                       | <b>154</b> |
| 5.1                              | 异质自停止腐蚀方法 .....                                       | 154        |
| 5.1.1                            | 注入损伤自停止腐蚀 .....                                       | 154        |
| 5.1.2                            | Si-SiO <sub>2</sub> 结构自停止腐蚀 .....                     | 155        |
| 5.1.3                            | Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> -Si 异质结构自停止腐蚀 ..... | 156        |
| 5.2                              | 自停止腐蚀方法的比较 .....                                      | 159        |
| 5.2.1                            | 轻掺杂自停止腐蚀方法 .....                                      | 159        |
| 5.2.2                            | 阳极自停止腐蚀方法 .....                                       | 160        |
| 5.2.3                            | 重掺杂自停止腐蚀方法 .....                                      | 161        |
| 5.2.4                            | (111)面自停止腐蚀方法 .....                                   | 161        |
| 5.2.5                            | 电钝化 P-N 结自停止腐蚀方法 .....                                | 162        |
| 5.2.6                            | 注入损伤自停止腐蚀方法 .....                                     | 162        |
| 5.2.7                            | Si-SiO <sub>2</sub> 结构自停止腐蚀方法 .....                   | 162        |
| 5.2.8                            | Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> -Si 结构自停止腐蚀方法 ..... | 165        |
|                                  | 参考文献 .....                                            | 165        |
| <b>第六章 非晶薄膜的腐蚀与表面微机械加工 .....</b> |                                                       | <b>166</b> |
| 6.1                              | 非晶薄膜的腐蚀 .....                                         | 166        |
| 6.1.1                            | 二氧化硅 .....                                            | 167        |
| 6.1.2                            | 磷硅玻璃 .....                                            | 168        |
| 6.1.3                            | 硼硅玻璃 .....                                            | 170        |

|            |                     |            |
|------------|---------------------|------------|
| 6.1.4      | 氮化硅 .....           | 170        |
| 6.1.5      | 多晶硅和半绝缘多晶硅 .....    | 173        |
| 6.2        | 表面微机械加工技术 .....     | 177        |
| 6.2.1      | 牺牲层制备微结构技术 .....    | 177        |
| 6.2.2      | 体硅表面的加工 .....       | 178        |
| 6.3        | 表面微机械加工技术的应用 .....  | 181        |
| 6.3.1      | 微传感器 .....          | 182        |
| 6.3.2      | 微执行器 .....          | 182        |
| 6.3.3      | 真空微电子器件 .....       | 185        |
|            | 参考文献 .....          | 186        |
| <b>第七章</b> | <b>干法腐蚀 .....</b>   | <b>188</b> |
| 7.1        | 等离子体的产生 .....       | 188        |
| 7.1.1      | 自持放电 .....          | 189        |
| 7.1.2      | 直流放电 .....          | 190        |
| 7.1.3      | 交流放电 .....          | 191        |
| 7.2        | 等离子体腐蚀技术 .....      | 191        |
| 7.2.1      | 等离子体腐蚀的类别 .....     | 191        |
| 7.2.2      | 专用材料的腐蚀 .....       | 196        |
| 7.2.3      | 影响腐蚀的因素 .....       | 198        |
| 7.2.4      | 腐蚀剖面 .....          | 201        |
| 7.3        | 硅的直接激光加工 .....      | 201        |
| 7.4        | LIGA 技术 .....       | 204        |
|            | 参考文献 .....          | 205        |
| <b>第八章</b> | <b>静电键合技术 .....</b> | <b>207</b> |
| 8.1        | 玻璃的导电特性 .....       | 207        |
| 8.2        | 静电键合原理 .....        | 212        |
| 8.3        | 影响静电键合的因素 .....     | 215        |
| 8.3.1      | 键合引入的应力 .....       | 215        |
| 8.3.2      | 阳极形状对键合的影响 .....    | 215        |

|                        |                               |     |
|------------------------|-------------------------------|-----|
| 8.3.3                  | 键合体之间的静电引力 .....              | 218 |
| 8.3.4                  | 非导电玻璃对静电力的影响 .....            | 218 |
| 8.3.5                  | 导电玻璃对静电力的影响 .....             | 220 |
| 8.3.6                  | 极化区中残余电荷的作用 .....             | 221 |
| 8.3.7                  | 表面粗糙对键合力的影响 .....             | 222 |
| 8.3.8                  | 弹性变形、塑性变形和粘滞流动对键合的影响<br>..... | 223 |
| 8.4                    | 静电键合技术的应用 .....               | 224 |
| 8.4.1                  | 微传感器 .....                    | 224 |
| 8.4.2                  | SOI 材料的制备 .....               | 224 |
| 8.4.3                  | 场发射阵列 .....                   | 225 |
| 参考文献 .....             |                               | 227 |
| <b>第九章 热键合技术</b> ..... |                               | 229 |
| 9.1                    | 硅直接键合过程 .....                 | 229 |
| 9.1.1                  | 硅直接键合工艺 .....                 | 229 |
| 9.1.2                  | 硅直接键合机制 .....                 | 229 |
| 9.2                    | 与硅直接键合工艺相关的因素 .....           | 230 |
| 9.2.1                  | 表面处理的作用 .....                 | 230 |
| 9.2.2                  | 温度对键合的影响 .....                | 231 |
| 9.2.3                  | 表面平整度对键合的影响 .....             | 239 |
| 9.3                    | 硅直接键合界面的特性 .....              | 242 |
| 9.3.1                  | 键合界面的杂质 .....                 | 242 |
| 9.3.2                  | 键合界面的晶格结构 .....               | 242 |
| 9.3.3                  | 键合界面的电荷 .....                 | 243 |
| 9.4                    | 硅直接键合工艺的表征技术 .....            | 245 |
| 9.4.1                  | 孔洞的检测 .....                   | 245 |
| 9.4.2                  | 界面电特性的测量 .....                | 246 |
| 9.4.3                  | 键合引入的应力表征 .....               | 251 |
| 9.5                    | 硅直接键合工艺的应用 .....              | 253 |
| 9.5.1                  | 电力电子器件 .....                  | 253 |

## 第一章 硅的各向同性腐蚀

硅的腐蚀通常分为湿法腐蚀和干法腐蚀两种。硅的湿法腐蚀是先将材料氧化,然后通过化学反应使一种或多种氧化物溶解。在同一腐蚀液中,由于混有各种试剂,所以上述两个过程是同时进行的。这种氧化化学反应要求有阳极与阴极,而腐蚀过程没有外接电压,所以半导体表面(这里指硅表面)上的点便作为随机分布的局域化阳极与阴极。由于这些局域化电解池的作用,半导体表面发生了氧化反应并引起相当大的腐蚀电流,一般超过  $100\text{A}/\text{cm}^2$ 。每个局域化区(大于原子尺度)在一段时间内既起阳极作用又起阴极作用。如果起阴、阳两极作用的时间大略相等,就会形成均匀腐蚀。反之,若两者的时间相差很大,则出现有选择性的腐蚀。半导体表面的缺陷、腐蚀液的温度、腐蚀液所含的杂质,以及半导体-腐蚀液界面的吸附过程等因素对腐蚀液的选择程度及腐蚀速率有很大的影响。

用于这种化学腐蚀的试剂很多,包括各种盐类(如 CN 基、 $\text{NH}_4$  基等)和酸,但是由于受到能否获得高纯试剂,以及希望避免金属离子的沾污这两个因素的限制,因此现广泛采用  $\text{HF}-\text{HNO}_3$  腐蚀系统。下面介绍常用的  $\text{HF}-\text{HNO}_3$  腐蚀系统的腐蚀原理和特点。

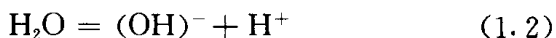
### 1.1 各向同性腐蚀原理<sup>[1,2]</sup>

对于  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 腐蚀剂,硅表面

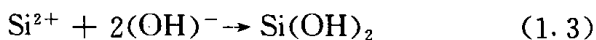
的阳极反应为



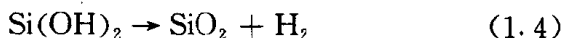
这里  $e^+$  表示空穴, 即 Si 得到空穴后从原来的状态升到较高的氧化态. 腐蚀液中的水解离发生下述反应:



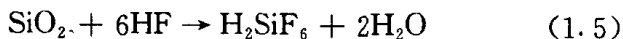
$\text{Si}^{2+}$  与  $(\text{OH})^-$  结合, 成为



接着  $\text{Si}(\text{OH})_2$  放出  $\text{H}_2$  并形成  $\text{SiO}_2$ , 即

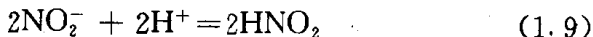
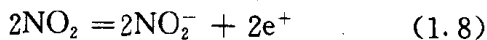
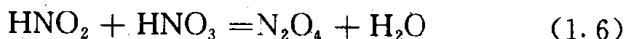


由于腐蚀液中存在 HF, 所以  $\text{SiO}_2$  立即与 HF 反应, 反应式为



通过搅拌可使溶性络合物  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  远离硅片, 因此称这一反应为络合化反应. 显然, HF 的作用在于促进阳极反应, 使阳极反应产物  $\text{SiO}_2$  溶解掉. 不然, 所生成的  $\text{SiO}_2$  就会阻碍硅与  $\text{H}_2\text{O}$  的电极反应.

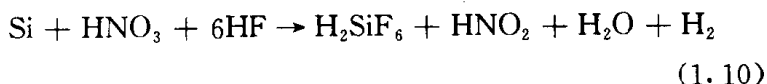
从式(1.1)看出, 阳极反应需要有空穴, 这可由  $\text{HNO}_3$  在局域阴极处被还原而产生. 当存在痕量  $\text{HNO}_2$  杂质时, 反应按下式进行:



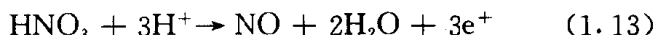
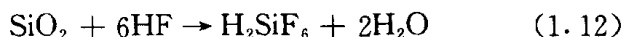
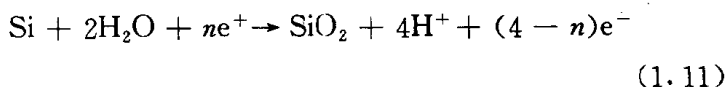
式(1.9)反应所产生的  $\text{HNO}_2$  再按式(1.6)发生反应, 反应产物则自身促进反应, 因此这是自催化反应. 式(1.6)反应是速率控制反应, 故有时加入含有  $\text{NO}_2^-$  的硝酸铵以诱发反应. 因为  $\text{NO}_2^-$  在反应中是再生的, 所以氧化能力取决于未解离的

HNO<sub>3</sub> 的数量.

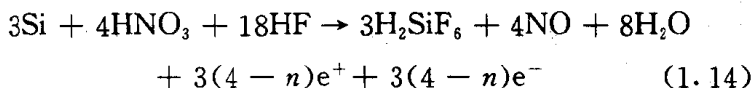
整个腐蚀反应有一个孕育期,孕育期间 HNO<sub>2</sub> 开始自催化,紧接着是 HNO<sub>2</sub> 的阴极还原反应,它不断提供空穴参加氧化反应.氧化产物在 HF 中反应,形成可溶性络合物 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.所有这些过程都发生在单一的腐蚀混合液中,整个反应如下<sup>[3]</sup>:



实际上,这种化学反应相当复杂,更一般的化学反应式为<sup>[3]</sup>

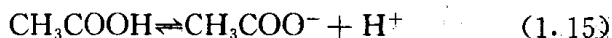


结合式(1.11~1.13),总的反应为



式中,  $e^-$  表示电子,  $n$  是溶解 1 个硅原子所需的平均空穴数,通常  $n$  (为 2~4) 与腐蚀电流的倍增因子有关.若  $n=2$ ,则上述反应就与式(1.10)一致<sup>[2]</sup>.

HF, HNO<sub>3</sub> 可用 H<sub>2</sub>O 或 CH<sub>3</sub>COOH 稀释.在 HNO<sub>3</sub> 溶液中 HNO<sub>3</sub> 几乎全部电离,因此 H<sup>+</sup> 浓度较高,而 CH<sub>3</sub>COOH 是弱酸,电离度较小,它的电离反应为



在 HNO<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>COOH 溶液中,虽因有 HNO<sub>3</sub> 而使 H<sup>+</sup> 离子浓度较高,但加入 CH<sub>3</sub>COOH 后, H<sup>+</sup> 与 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 发生作用,生成 CH<sub>3</sub>COOH 分子,而且 CH<sub>3</sub>COOH 的介电常数

(6.15) 低于水的介电常数(81), 因此在  $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$  混合液中的  $\text{H}^+$  离子浓度低. 与水相比,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  可在更广泛的范围内稀释而保持  $\text{HNO}_3$  的氧化能力, 因此腐蚀液的氧化能力在使用期内相当稳定. 同时, 减小  $\text{H}^+$  离子浓度使阴极反应变慢, 整个腐蚀速率也随之变慢, 有利于显示. 如在  $1\text{HF} + 3\text{HNO}_3$  抛光液中加入一定量的冰醋酸就可以使抛光速度变慢, 有利于显示单晶中的双晶及 P-N 结.

## 1.2 影响各向同性腐蚀的因素<sup>[4~7]</sup>

硅在  $\text{HF-HNO}_3$  系统中的腐蚀速率  $R$  受到很多因素的影响. 本节主要介绍环境温度、腐蚀液成分分配比对腐蚀速率的影响, 以及腐蚀液成分分配比对硅表面腐蚀形貌的影响. 在未加稀释的  $\text{HF-HNO}_3$  系统中, 电阻率在  $0.05 \sim 78 \Omega \cdot \text{cm}$  范围内, 材料的类型(N 或 P)和电阻率的大小对腐蚀速率的影响很小, 可以忽略<sup>[8]</sup>. 而在高度稀释的  $\text{HF-HNO}_3$  系统中, 腐蚀速率将与电阻率有关, 这为自停止腐蚀(或选择性腐蚀)提供了很大方便. 将在 1.3 节中详述.

### 1.2.1 温度的影响

如前所述, 在  $\text{HF-HNO}_3$  系统中, 一般加入少量的含有  $\text{NO}_2^-$  的盐类(如  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  或  $\text{NaNO}_2$ )以诱发反应. 为了叙述方便起见, 这里把加入  $\text{NO}_2^-$  的系统称作(外部)催化反应, 否则称非(外部)催化反应. 下面分别讨论高  $\text{HNO}_3$  区和高  $\text{HF}$  区. 由于  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  在  $\text{HF-HNO}_3$  系统中的作用本质上相同, 故这里以  $\text{H}_2\text{O}$  为主要分析对象.

图 1.1 给出了不同表面取向的衬底(N 型,  $3\Omega \cdot \text{cm}$ )在高  $\text{HNO}_3$  区的几种配比下, 腐蚀速率与温度的关系. 由于在高