

一步湿法化学刻蚀硅微尖冷阴极*

王维彪 金长春 梁静秋^{a)} 姜锦秀 刘乃康 姚劲松^{a)}

赵海峰 王永珍 范希武

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

^{a)}(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)

摘要 主要研究了湿法化学刻蚀硅微尖. 采用各向同性腐蚀的方法在 111 晶面和 100 晶面的单晶硅衬底上制备了硅微尖. 实验结果表明 111 晶面的硅衬底上容易制备顶端曲率半径比较小的硅微尖. 通过实验, 调整了腐蚀剂的组成, 最后得到曲率半径 10 ~ 15 nm 的硅微尖.

关键词 真空微电子, 硅微尖, 冷阴极

1 引 言

硅微尖场发射阵列是真空微电子器件的重要电子源. 由于它和微电子集成工艺兼容, 加上硅工艺成熟, 受到人们的极大重视. 硅微尖的应用有许多方面: (1) 硅微尖本身就是一种重要的冷阴极; (2) 在硅微尖表面覆盖其它电子发射材料; 这样可以利用硅工艺来制备其它材料的微尖. 简化了制备工艺. 如金刚石等. (3) 重新对硅微尖表面进行处理或修饰, 如形成多孔硅层, 形成异质结等. 自从 H. F. Gray 制备出硅微尖阵列^[1], 现已发展了多种方法制备硅微尖阵列, 比较典型的有干法刻蚀和湿法刻蚀. 对于干法刻蚀, 获得的制备微尖的原坯比较好, 容易得到曲率半径比较小的硅微尖阵列. 工艺重复可控. 湿法刻蚀又分为各向同性和各相异性刻蚀. 按照通常的方法, 制备出硅微尖原坯后, 再将其氧化后进行腐蚀. 本研究主要用一步湿法化学各向同性腐蚀制备硅微尖^[2], 可以省去中间氧化过程, 而且制备的硅微尖曲率半径很小. 这样在微尖顶端的局部电场更为集中, 可以降低硅微尖发射电子的外部电场.

2 硅微尖的制备过程

实验选用单面抛光 111 和 100 晶向的单晶硅衬底. 电阻率分别为 13 Ω cm 和 10 Ω cm. 具体工艺过程如下:

(1) 衬底的氧化: 将硅片严格清洗后在 950 的高温下通以湿氧进行氧化, 水浴温度约为 95 $^{\circ}$ C, 氧气流量为 0.20 L/min, 氧化时间 40 分钟, 氧化层厚度 0.4 μ m.

(2) 光刻: 然后用光刻胶掩膜光刻、显影并用 $\text{HF} \times \text{N} \times \text{H}_4\text{F} \times \text{H}_2\text{O} = 3(\text{ml}) \times 6(\text{g}) \times 10(\text{ml})$ 在常温下腐蚀去暴露的 SiO_2 , 去胶后留下的图形为直径 3 μ m 的 SiO_2 圆型阵列, 圆心距为 15 μ m.

* 国家自然科学基金资助项目(56972034)

1998年6月24日收到

(3) 腐蚀剂的配制: 采用的腐蚀剂有两种: 一类为 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{CH}_3\text{COOH}$, 另一类为 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$. 将样品放入溶液中进行刻蚀, 时间根据需要确定. 刻蚀出的微尖样品用扫描电镜(SEM)进行观察. 工艺过程如图1所示:

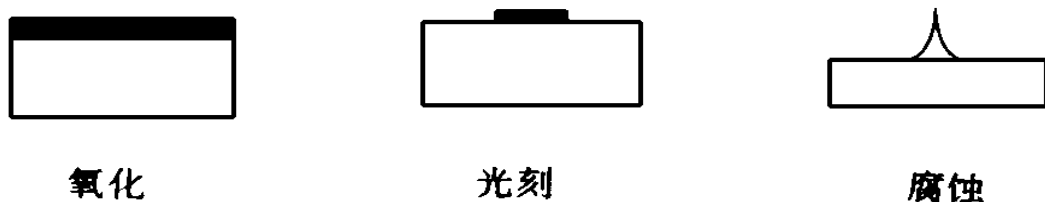


图1 微尖制备工艺示意图

Fig. 1 The illustration of Si-tips fabrication course.

3 结果与讨论

制备硅微尖的毛坯形状对硅微尖的质量有很大的关系, 尤其是锥面的弯曲形状. 凸面难以制备出高质量的硅微尖, 直面也不理想, 只有凹面的原坯才可以制备出顶端曲率半径比较小的硅微尖. 基于硅的腐蚀机理和几何原理, 我们希望能制备出凹面的硅微尖原坯, 选择了 111 面单晶硅衬底制备硅微尖.

图2是硅在一类腐蚀液中腐蚀后的硅尖原坯的图像. 腐蚀剂的组成比例是 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{CH}_3\text{COOH} = 2 \sim 1 \sim 5 \sim 15$. 从图上可以看出, 硅尖原坯的锥面是凹面, 但是在上部有一段呈圆柱形. 这一段对制备微尖来说也并不有利, 因为经过进一步氧化后或经一步腐蚀后会形成针形, 或者尖端不理想, 如图3所示. 我们在这种腐蚀剂中腐蚀出的硅尖原坯具备了凹面, 但还不算理想. 对腐蚀剂进行改进^[2], 将缓蚀剂 CH_3COOH 改为去离子水 H_2O , 并

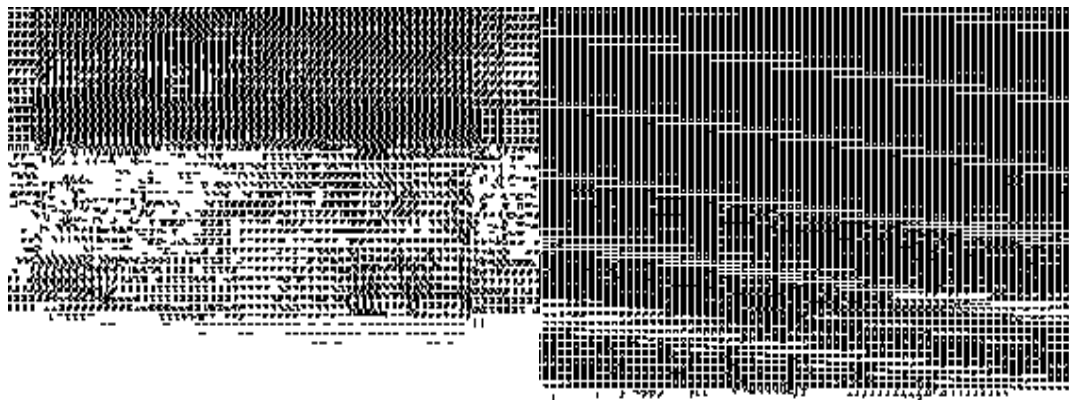


图2 制备硅微尖原坯的 SEM 照片

图3 并不理想的硅微尖的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of Si-tip original shape.

Fig. 3 SEM images of not ideal Si-tip.

将 HF 的比例降低, 在室温下, 将刻好图形的硅衬底在腐蚀剂中进行腐蚀. 腐蚀剂的组成比例是 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{H}_2\text{O} = 1.5 \sim 1 \sim 5 \sim 15$. 图4是经过50秒钟腐蚀后的硅尖原坯阵列和单个

微尖原坯的 SEM 照片. 可以看出, 硅尖原坯的凹面比在一类腐蚀剂中腐蚀出的硅尖原坯有所改进. 如果将这种硅尖原坯进一步腐蚀或氧化 sharp 后, 制备出的硅微尖如图5所示, 用高分辨扫描电镜观察硅微尖的顶端曲率半径约为10~15nm, 高度约为1.4μm, 如果对这种微尖进一步用干氧氧化, 可以使微尖曲率半径进一步减小.

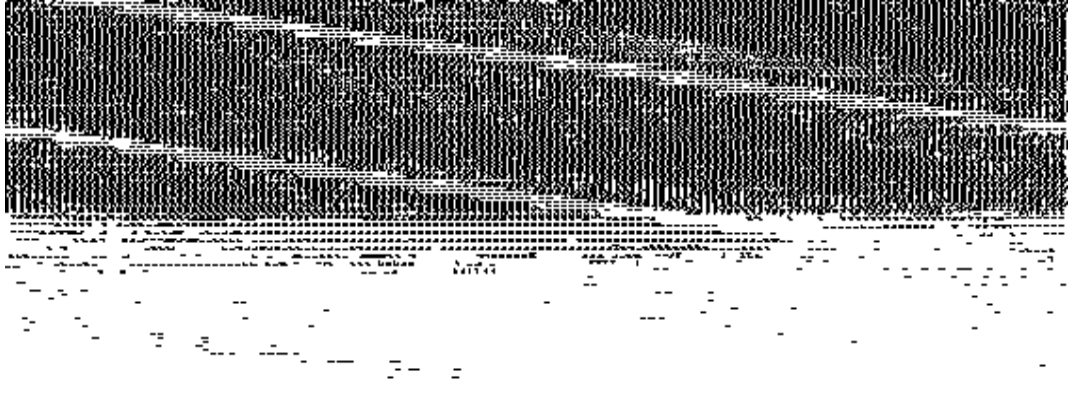


图4 硅尖原坯阵列和单个硅尖原坯的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Si-tips original shape array and single Si-tip original shape.

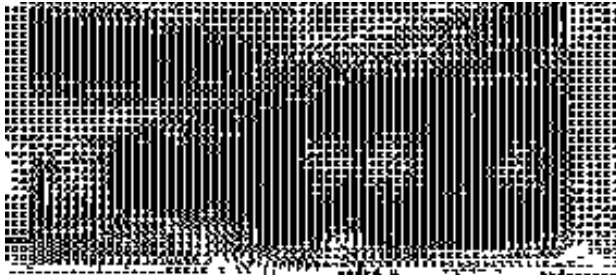


图5 顶端曲率半径为10~15nm 的硅微尖的 SEM 像

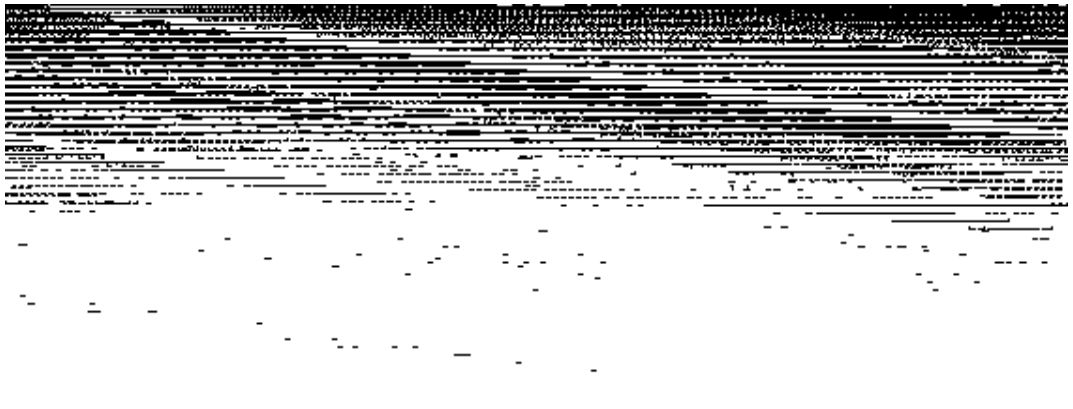
Fig. 5 Image of idea Si-tip with top radii about 10~15nm.

上面采用的是 111 晶向的硅衬底. 对于用 111 晶向的硅衬底制备硅微尖阵列, 影响均匀性的因素主要有衬底的晶向及光刻的均匀性. 在样品中, 通过扫描电镜观察, 除因光刻缺陷引起的极少数硅微尖不均匀以外, 绝大多数微尖都比较均匀. 对于

100 晶向的硅衬底, 在两种腐蚀剂中得出的结果基本相同, 差异虽有但不大, 如图6所示. 在腐蚀剂 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{CH}_3\text{COOH} = 2 \sim 5 \sim 5$ 中制备的硅微尖顶端曲率半径为180nm, 在腐蚀剂 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{H}_2\text{O} = 1.5 \sim 5 \sim 5$ 中制备的硅微尖顶端曲率半径为35nm.

这些结果和 111 晶面腐蚀的结果差异较大. 这就是说, 晶面不同, 腐蚀出的硅尖原坯形状也不一样, 这可能是不同晶面的腐蚀速率差异所致.

在这两种腐蚀剂中, 111 和 100 硅衬底腐蚀速率 R (实验值) 为: 腐蚀剂 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{CH}_3\text{COOH} = 2 \sim 5 \sim 5$ 中 $R_{100} = 1.48 \mu\text{m}/\text{min}$, $R_{111} = 1.26 \mu\text{m}/\text{min}$; 腐蚀剂 $\text{HF} \sim \text{HNO}_3 \sim \text{H}_2\text{O} = 1.5 \sim 5 \sim 5$ 中, $R_{100} = 1.53 \mu\text{m}/\text{min}$, $R_{111} = 1.31 \mu\text{m}/\text{min}$. 腐蚀温度为25℃. 可以看出 100 和 111 面的腐蚀速率有差异, 这种差异在硅微尖的制备过程中反映出来. 锥面形状的差别可能是由于不同晶面的腐蚀速率差异的整体表现. 虽然也有其它晶



- a) 在腐蚀剂 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 2:\text{N}:\text{N}:\text{N}$ 中制备的硅微尖,
 b) 在腐蚀剂 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.5:\text{N}:\text{N}:\text{N}$ 中制备的硅微尖

图6 100 晶面硅衬底制备的硅微尖

Fig. 6 Images of Si-tip fabricated on 100 oriented Si substrate.

- a) In solution of $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 2:\text{N}:\text{N}:\text{N}$
 b) In solution of $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.5:\text{N}:\text{N}:\text{N}$

面,但这两个面起着更主要的作用^[2]. 100 面在腐蚀过程中出现 111 面,而 111 面在腐蚀过程中出现 100 面,这两个面的腐蚀速率的差异影响了锥面的形状. 由于 111 面的腐蚀速率小于 100 面的腐蚀速率,对于 111 面的硅衬底来说,制备硅尖的原坯就呈凹面. 对于 100 面的硅衬底来说,制备硅尖的原坯就呈直面或近似直面. 在此基础上可以制备带栅极结构的硅微尖冷阴极,具体方法可以参阅文献^[3,4]. 有关一步湿法刻蚀制备的带栅极的硅微尖的场发射特性将另文报道.

4 结 论

通过实验对制备硅微尖的常用腐蚀剂和硅衬底晶向 100 和 111 进行了考察和选择,认为用 111 晶向的硅衬底在腐蚀剂 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 中更容易制备出高 aspect-ratio 的硅微尖. 在腐蚀剂 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.5:\text{N}:\text{N}:\text{N}$ 中用 111 硅衬底制备的硅微尖顶端曲率半径可达 10~15nm.

参 考 文 献

- [1] Cray H F, Campisi G J, Greene R F. IEDM Tech. Dig., 1986, p. 776.
 [2] Huang Qing'an. Micro-machining technique, Published by Sciences Press, 1995, p11 (in Chinese).
 [3] Zhu Changchun, Guan Hui, Liu Weidong *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1997, p1682.
 [4] Campisi G J, Gray H F. Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 1987, 76: 67.

FABRICATION OF SILICON TIPS BY ONE STEP WET CHEMICAL ETCHING

Wang Weibiao Jin Changchun Liang Jingqiu^{a)} Jiang Jinxiu Liu Naikang

Yao Jinsong^{a)} Zhao Haifeng Wang Yongzhen Fan Xiwu

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

^{a)}(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract

We fabricated Si-tips by one step wet chemical etching 111 silicon substrate in solution of $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1.5:5:15$. The radii of Si-tip's top about 10 ~ 15nm is gotten after experiment.

Key words vacuum microelectronics, Si-tip, cold cathode