

The influence of crystalline structure and anisotropic etching rate on surface morphology by wet chemical etching

Jian-Sing Wang, Zong-You Yang, Kun-Dar Li*

Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan, 70005, Taiwan

*Email: kundar@mail.nutn.edu.tw

Abstract

Nowadays, the chemical etching technique had become one of the most important processes in the advanced semiconductor manufacturing and microelectromechanical systems. In this study, a theoretical model based on the phase-field method is developed to investigate the formation and evolution of surface morphologies during chemical etching processes. In the formation mechanisms of etched surface morphologies, the anisotropic diffusion of atoms and the anisotropic etching kinetics are both taken into consideration. To enhance the applications of this theoretical model, various etching parameters such as the crystalline structure of substrate and the anisotropic etching rate, corresponding to the different etching conditions are also examined in the numerical calculations. Accompanying with the quantitative analyses of the simulations, the influence of the etching parameters on the formation of surface morphologies during the etching process could be distinctly demonstrated. With the systematic investigations, this study is expected to improve the technique of the chemical etching and the development of the new manufacturing parameters for the applications in the realistic fabrication.

Keyword : Phase-field method, Wet chemical etching, Surface morphology, Anisotropic etching

濕式蝕刻製程中晶體系統與異向性蝕刻速率對其表面形貌的影響

王建興 楊宗侑 李昆達

國立台南大學 材料科學系

摘要

有鑑於濕式化學蝕刻已成為在當代半導體製程與微機電系統元件製備的重要製程技術，為了提升對此關鍵技術的了解，本研究以濕式蝕刻反應機制為基礎，建立相場法(phase-field method)之濕式化學蝕刻理論數值模型，模擬濕式蝕刻製程基板表面形貌的形成與演化過程。理論模型中，考量基板晶體系統異向性的特性，分別建立化學蝕刻反應與原子擴散的異向性公式，以具體描述並掌握其蝕刻表面形貌的演化機制。為增進理論模型的應用性，本研究再分別探討不同蝕刻製程參數，如蝕刻速率、蝕刻方向，以及原子擴散方向等，進行多重數值參數的調整。藉由數值模擬方法，定性、定量觀察表面形貌隨著時間受到不同製程參數的化學蝕刻作用之後，不同晶體系統之蝕刻表面形貌特徵與對反應機制的影響。本研究之數值模擬成果有助於推進化學蝕刻的技術，廣泛地運用到新製程參數的設計與開發上，並擴大濕式化學蝕刻技術的實際應用面。

關鍵字：相場法、濕式化學蝕刻、表面形貌、異向性蝕刻

1. 前言

綜觀科技工藝發展史，不論是在工業發展、科學領域，甚至是藝術領域，蝕刻技術一直都扮演著重要的角色。例如，在傳統工藝上對金屬、石材與陶瓷之雕刻、去毛邊等材料加工技術，皆須仰賴蝕刻相關技術。此技術也進一步被應用在印刷電路板、微電子產品的製程上，並開發成為最早先進加工製程技術之一[1]。蝕刻技術大致上可分成乾式蝕刻與濕式蝕刻兩大類，其中乾式蝕刻是以電漿、離子轟擊的方式進行；而所謂濕式蝕刻則是以腐蝕性、酸性或具有研磨性的化學液體，與材料物質進行化學反應，藉此過程將物質表面的材料移除。由於濕式化學蝕刻技術因具有便利性、製程設備便宜，以及容易進行操作的特點，而被廣泛地應用在當代半導體相關的製程上，成為關鍵核心步驟，如積體電路(integrated circuit, IC)、微電子元件、微機電裝置(microelectromechanical devices)或微奈米機電系統(micro/nano electromechanical systems, MEMS/NEMS)等精密功能元件或材料的製備。這些結合了機械、電機、電子等功能之微型裝置的共通特點，在於必須精準地控制元件或材料表面的結構及形貌，而由於材料特徵尺寸介於微米(μm)到奈米(nm)之間，此時蝕刻技術對表面微加工(micromachining)處理能力就顯得相當的重要。若蝕刻製程處理不當，將導致元件成品或性能不良[2]。

一般而言，濕式化學蝕刻依其特性又分為等向性蝕刻與異向性蝕刻，兩者最大的差異在於各方向的蝕刻速率是否一致[3]。當基材表面受化學反應作用並以均勻、快速的反應方式進行時，此時蝕刻速率為反應物與生成物的擴散行為所控制，此類擴散控制型的濕式蝕刻屬於等向性蝕刻[4]，其表面上所有的原子以相近的速率被移除，再搭配原子表面擴散等因素，所形成的蝕刻表面形貌較為圓滑。而當表面上不同位置之原子被移除的速率有極大差距時，如因不同晶面所展現出的化學反應位置數量不同，造成各晶體方向蝕刻速率不同，則屬於蝕刻反應動力學所控制的異向性蝕刻，此類基材的蝕刻表面較容易得到粗糙之表面形貌[5]。除了一般平面型基板的蝕刻技術外，在製造微機電系統裝置或元件時，為了獲得特定圖樣(Pattern)與功能性，通常需要進行異向性濕式蝕刻製程，並搭配遮罩(Mask)來應用。在如此多重製程影響變因下，如何以濕式化學蝕刻製程獲得需要的表面圖形、結構，以及加以適當的控制變得更為複雜，對於了解其蝕刻反應物理機制也顯得極為需要。

過去幾十年來由於學界大量的科學實驗與理論研究，關於化學蝕刻技術亦有相當多重要或突破性的進步。在眾多濕式化學蝕刻相關研究的文獻資料中，除了傳統的實驗設計與開發手段外，因電腦運算能力與技術的突飛猛進，近年來有更多的學者投入理論數值模擬技術來研究濕式化學蝕刻製程，探討化學蝕刻其表面形貌與演化過程。這些研究所採用的理論模型跟電腦模擬的技術，依其理論基礎與計算方法也大不同，例如有相場法(Phase-field method)、原子動力蒙地卡羅模擬(Atomistic kinetic Monte Carlo simulation)、分子動力學模擬(Molecular Dynamics)等等[4-9]。在本研究中，採用相場法來建立化學蝕刻理論模型與進行數值模擬，並針對數值模擬結果作定性以及定量分析，以深入理解濕式化學蝕刻反應機制與對於表面結構的影響。同時，為了增加理論模型的應用性，本研究也探討改變不同的晶體系統下，分別在不同優選蝕刻方向

的條件，對化學蝕刻表面形貌與演化過程的影響，多元且系統性的研究有助於提升濕式化學蝕刻製程技術與新製程參數之開發，增進濕式化學蝕刻技術的實際應用。

2. 研究方法

2.1 濕式化學蝕刻之數值模型

在濕式化學蝕刻的過程中，蝕刻液中的離子會侵蝕具有較高反應的基板表面位置，將原子從基板表面移除[10-13]。由於離子的蝕刻行為具有選擇性，在基板跟蝕刻離子的交互作用後，藉由熱力學平衡與原子遷移的現象，再加上基板晶體結構的關係，造成蝕刻過程原子的異向性擴散與非等向性蝕刻行為，進而影響到蝕刻表面的形貌、微觀結構與演化過程。考慮濕式化學蝕刻進行時，蝕刻物質跟基板所發生的反應機制，假設蝕刻反應物開始時均勻地擴散到整個基板表面，並產生化學反應，使基板中的原子脫離基板表面，進而在基板中產生空孔(vacancy)。當蝕刻液持續地與基板表面進行作用，空孔會持續的引入基板的表面。除了蝕刻作用外，當基板的空孔濃度隨著化學蝕刻增加，會使基板的系統自由能增加，造成系統穩定性降低。為了使系統自由能下降，趨向熱力學平衡狀態，空孔會開始進行擴散，聚集在一起(vacancy clusters)，析出形成孔洞，進而使得材料表面微結構改變。一般而言，基板之空孔濃度隨時間的變化可由如(2-1)之偏微分方程式來描述：

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{M}{N^2} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial c_v} \right) \right) + \varepsilon_{chemical} \quad (2-1)$$

其中 c_v 為基材中的空孔濃度、 t 為時間、 M 為空孔擴散遷移率(Mobility)係數、 N 為單位體積中原子位置數、 G 為基材系統總自由能、 $\varepsilon_{chemical}$ 為受濕式化學蝕刻作用之空孔生成項。基材中的空孔濃度(c_v)數值介於 0 到 1 之間；當空孔濃度趨近於 0 時，代表空間中之空孔濃度很低，可表示為基材相(Substrate-phase)；而當空孔濃度趨近於 1 時，則代表高濃度的空孔，表示為虛擬的孔洞相(Pseudo-vacancy-phase)。(2-1)式亦可以用來描述二元合金的一階(first order)相分離及其材料的微結構[14]。在方程式(2-1)中，基材系統總自由能 G 包含兩部份能量，分別為基材中空孔與原子的混合自由能與界面自由能，如下所示[15-17]：

$$G = \int_V \left[g(c_v) + \frac{\gamma^2}{2} |\nabla c_v|^2 \right] dV \quad (2-2)$$

其中 $g(c_v)$ 為系統混合自由能、 γ 為界面能係數、 V 為系統總體積。基材中空孔與原子的混合自由能，通常可以規則溶液(regular solution)的自由能方程式來描述[18]，如 $g(c_v) = g_v c_v + g_a (1 - c_v) + N k_B T [c_v \ln c_v + (1 - c_v) \ln(1 - c_v)] + N \Omega c_v (1 - c_v)$ ，其中 g_v 為單位體積空孔的自由能， g_a 為單位體基材原子的自由能， k_B 為波茲曼常數， T 為絕對溫度。在基材為非晶質的情況下，系統將為等向性的界面自由能，可將 γ 視為常數；若考慮基材為一般的晶體結構，則其界面自由能將為空間方向的函數，並造成空孔擴散行為的異向性。為了獲得異向性界面自由能的定量公式，首先定義在三維相場模型中晶面法線在基材 xy 平面上之投影與 x 軸之間的夾角 Φ (旋轉角)，以及晶面法線跟基材 xy 平面法線方向的夾角 Θ (天頂角) 分別如下所示：

$$\Phi = \tan^{-1} \left(\frac{c_{vy}}{c_{vx}} \right) \quad (2-3)$$

$$\Theta = \cos^{-1} \left(\frac{c_{vz}}{|\nabla c_v|} \right) \quad (2-4)$$

其中， c_{vx} 、 c_{vy} 、 c_{vz} 分別為空孔濃度 c_v 對空間 x 軸、 y 軸、 z 軸的偏微分。由於晶體結構具有空間對稱性，對於簡單立方(cubic)的晶體結構，其表面能係數 γ 可表為 Θ 角與 Φ 角之函數形式[17]：

$$\gamma(\Phi, \Theta) = \gamma_0 \left\{ (1 - 3\lambda) \left[1 - \frac{4\lambda}{(1-3\lambda)} \left((\sin \Theta)^4 \left(\left(\cos \frac{\omega}{4} \Phi \right)^4 + \left(\sin \frac{\omega}{4} \Phi \right)^4 \right) + (\cos \Theta)^4 \right) \right] \right\} \quad (2-5)$$

γ_0 與 λ 分別代表平均表面自由能與異向性強度。而 ω 代表在 xy 平面的晶體對稱模數，當 $\omega = 4$ 時，表示為四重對稱； $\omega = 6$ 時，表示為六重對稱。不同的晶體對稱模數可使三維的異向性表面能呈現出四角柱與六角柱結構。詳細的異向性強度、晶體對稱模數對表面能係數 γ 的影響，如附錄所示。

在 (2-1) 式中，濕式化學蝕刻的空孔產生項 $\varepsilon_{chemical}$ ，依據蝕刻發生在界面的反應機制，其公式可表示為：

$$\varepsilon_{chemical} = \varepsilon_{ch} \cdot |\nabla \phi|^2 \quad (2-6)$$

其中 ε_{ch} 為蝕刻反應速率係數，受化學蝕刻反應機制、晶體結構與製程條件等因素影響。當化學蝕刻反應為等向性時， ε_{ch} 為常數；而當不同蝕刻液對於基板中不同晶面具有不同的蝕刻速率，其蝕刻異向性的因素需加入空孔生成項中， ε_{ch} 則為空間的異向性函數。若考慮晶體結構中 $\langle 100 \rangle$ 與 $\langle 111 \rangle$ 兩個主要蝕刻速率的優選方向，其方程式如下所示[19, 20]：

$$\varepsilon_{ch(100)}(\Theta, \Phi) = \varepsilon_{ch}^0 [1 - 3\eta + 4\eta((\sin \Theta)^4((\cos \Phi)^4 + (\sin \Phi)^4) + (\cos \Theta)^4)] \quad (2-7)$$

$$\varepsilon_{ch(111)}(\Theta, \Phi) = \varepsilon_{ch}^0 [1 + 66\eta((\sin \Theta)^4(\cos \Theta)^2(\sin(\Phi))^2(\cos(\Phi))^2)] \quad (2-8)$$

式中， ε_{ch}^0 為平均蝕刻反應速率、 η 為蝕刻異向性強度。將上述(2-2)、(2-5)、(2-6)式代入(2-1)式中，即可獲得濕式化學蝕刻的相場數值模型。在理論模型中，可以依據不同蝕刻條件，如蝕刻液種類、濃度等等因素，改變不同方向之蝕刻速率，透過數值計算，便可清楚研究濕式化學蝕刻表面形貌之形成機制，以及各項變因對其演化行為之影響。此理論模型包含了晶體結構的異向性表面能與異向性蝕刻速率，透過蝕刻優選方向的建立，亦再增加考慮其他高指數晶體方向之蝕刻速率，對表面形貌形成的效應等等。

2.2 數值計算

根據 2.1 節的理論模型，本研究建立了濕式化學蝕刻製程表面形貌的控制方程式，接著進行一系列的數值模擬計算，探討在不同的蝕刻製程參數下其表面形貌的形成與演化過程。數值模型採用有限體積法(Finite volume)進行三維模擬計算，本研究的計算網格大小為 $60 \times 60 \times 60$ ，網格間距為 0.5，計算時間步長為 0.5。數值模擬結果呈現三維蝕刻表面奈米尺度的形貌與演化趨勢，並針對模擬結果進行定量及定性的分析。在 (2-

1) 式中，界面自由能係數 γ 大小約為原子位於邊界上的能量。為了對應實際蝕刻實驗的結果，方程式所使用的計算參數 γ_0 、 Ω 、 N 、 $k_B T$ 是依據相關文獻所取得的數值來進行模擬計算，其數值分別為 8×10^{-19} J、 1.661175×10^{-20} J、 1×10^{19} m⁻²、 4.4298×10^{-21} J [21-23]。其他與晶體結構相關之係數，如晶體對稱模數與異向性強度等，對於蝕刻表面形貌的形成與演化過程的影響，將於下節文章詳細討論。

2.3 定量分析

2.3.1 平均蝕刻深度

在化學蝕刻過程中，基板的平均蝕刻深度(mean depth)會隨著時間的增加而改變。計算單位時間之平均蝕刻深度變化率即可獲得蝕刻速率。本研究之平均蝕刻深度的計算方法如下所示：

$$\bar{x}_S = \frac{1}{N^2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N x_S(m, n) \quad (2-9)$$

$x_S(m, n)$ 為不同位置的表面深度， N 為 x 軸跟 y 軸的網格總數。

2.3.2 平均粗糙度

為了呈現不同製程參數對表面形貌的影響，本研究亦定量計算表面粗糙度隨蝕刻時間的演化過程。平均方均根表面粗糙度(root mean square, RMS)的計算如下式所示：

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N (x_S(m, n) - \bar{x}_S)^2} \quad (2-10)$$

\bar{x}_S 為平均蝕刻深度，由(2-9)式計算獲得。

3. 結果與討論

依據前述所建立的化學蝕刻模型，本研究進行一系列濕式化學蝕刻的模擬數值計算，並探討不同製程參數對於表面形貌與演化過程的影響。分別在相同晶體結構中，不同化學蝕刻條件造成蝕刻異向性改變的影響，以及改變晶體結構影響其表面自由能，使擴散異向性改變對蝕刻表面與演化過程的影響。

首先，圖 3-1 所示為典型四重對稱的晶體結構在 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向下，其化學蝕刻表面形貌形成與演化過程的模擬結果。此模擬條件參數分別為蝕刻速率 $\varepsilon_{ch}^0=0.08$ 、擴散遷移率 $M=0.005$ 。由圖可知在蝕刻初期，基材空孔總量隨著蝕刻進行持續引入基板內，系統中的自由能不斷增加，系統為了要降低總體自由能，使得空孔形成團簇，進而促使基材相與空孔相分離，在基材表面形成許多的蝕坑，如圖 3-1(a)所示。隨著蝕刻的進行，基板高度逐漸下降，表面形貌也趨於明顯，如圖 3-1(b)-(c)所示。在蝕刻過程的後期，基材表面逐漸形成具有特殊的表面形貌，如 3-1(d)-(f)所示。由數值理論模型分析可知，在化學蝕刻的反應過程中其表面形貌受到擴散異向性與化學蝕刻異向性的控制。在表面形貌的演化過程，可分為初期與後期兩個階段的影響。在表面形貌演化初期，表面形貌的形成主要因為擴散異向性影響的結果，因此表面形貌顯示有四重對稱的特徵，如圖 3-1(a)與(b)所示。隨著時間的增加，蝕刻的方向性才漸漸取代擴散

異向性的影響，開始出現 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向的金字塔形表面特殊形貌，如圖 3-1(d)，進而成為影響表面形貌的主要控制因素。

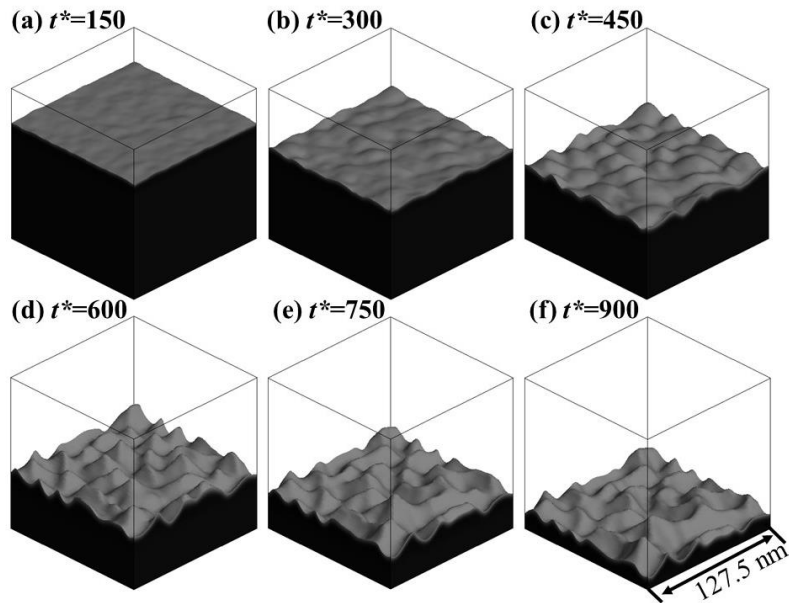


Fig. 3-1 數值模擬四重對稱晶體結構，在 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向、蝕刻速率 $\epsilon_{ch}^0 = 0.08$ 、擴散速率 $M = 0.005$ 等條件下，其化學蝕刻表面形貌之形成及演化過程

為了探討蝕刻異向性對表面形貌與演化機制的影響，圖 3-2 所示為四重對稱的晶體結構，在其他參數保持相同的條件下，其蝕刻優選方向由 $\epsilon_{ch(100)}$ 改變為 $\epsilon_{ch(111)}$ 之數值模擬結果。由圖 3-2(a)-(c)中可知，在蝕刻表面形貌演化的初期，可以觀察到類似前例之空孔團簇與基材表面蝕坑的形成，並隨蝕刻進行基板高度逐漸下降。在蝕刻模擬的中後期，基材表面的特徵形貌由金字塔形狀逐漸演化成淺四方晶系的蝕坑樣貌，如圖 3-2(d)-(f)，此特徵表面形貌符合四重對稱之晶體結構，也與 $\langle 111 \rangle$ 蝕刻優選方向的影響一致。

依據上述數值模擬結果(圖 3-1 與圖 3-2)進行表面形貌特徵的定量分析，如圖 3-3 所示。圖 3-3(a)與(b)分別為蝕刻表面形貌演化過程的平均蝕刻深度與平均粗糙度。由平均蝕刻深度的定量分析可發現，在蝕刻表面形貌的演化過程中，四重對稱晶體結構在不同蝕刻優選方向下，如 $\langle 100 \rangle$ 與 $\langle 111 \rangle$ ，其平均蝕刻深度隨時間的變化率大約相同，僅於蝕刻模擬的中段時期有部分較顯著的差異，如圖 3-3 (a)所示。根據理論模型與計算參數的設定，推測這樣的蝕刻深度變化率可能是因為在蝕刻初期，兩組數值模型都受原子擴散異向性的控制，同時因兩者條件是相同的四重對稱晶體結構，使得蝕刻深度變化率的表現差異不多。當蝕刻進行到後期時，蝕刻表面形貌的控制機制分別由不同的化學蝕刻異向性所影響，因此逐漸出現較明顯的差異。此外，由圖 3-3(b) 平均表面粗糙度的分析圖可以明顯發現，兩組不同蝕刻優選方向的平均表面粗糙度則有較明顯的差異。在蝕刻 $\langle 100 \rangle$ 優選方向下，其平均表面粗糙度遠高於蝕刻 $\langle 111 \rangle$ 優選方向。主要原因在於受到化學蝕刻異向性的影響，蝕刻 $\langle 100 \rangle$ 優選方向的金字塔型特徵表面

形貌具有較大的表面粗糙度，而蝕刻 $\langle 111 \rangle$ 優選方向使得表面維持在平緩而低表面粗糙度的情況。此定量數據分析與圖 3-1、3-2 之表面形貌定性描述分析相呼應，也使製程參數對蝕刻表面型貌的影響與其背後物理機制更為清晰，也易於理解。

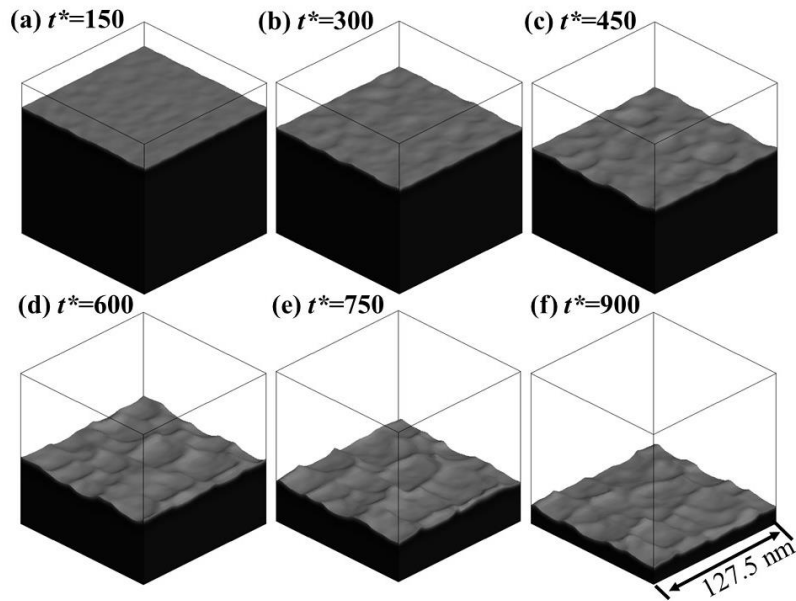


Fig. 3-2 數值模擬四重對稱晶體結構，在 $\langle 111 \rangle$ 蝕刻優選方向、蝕刻速率 $\epsilon_{ch}^0 = 0.08$ 、擴散速率 $M = 0.005$ 等條件下，其化學蝕刻表面形貌之形成及演化過程

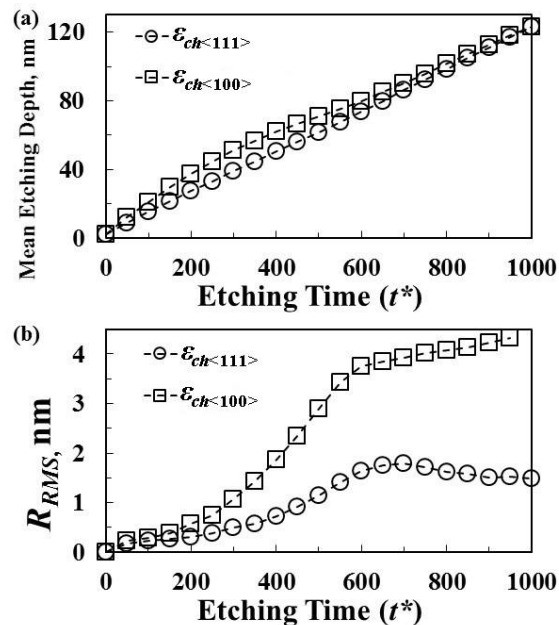


Fig. 3-3 數值模擬四重對稱之晶體結構，在不同蝕刻優選方向之模擬結果定量分析圖，(a)為平均蝕刻深度、(b)為平均表面粗糙度

接著探討晶體結構對蝕刻表面形貌的形成與演化機制的影響，本研究將表面能係數(γ)的晶體對稱模數調整六重對稱，如方程式(2-5)中 $\omega = 6$ ，並進行一系列數值模擬計算與分析。圖 3-4 所示為六重對稱的晶體結構在 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向下，其化學蝕刻表面形貌形成與演化的模擬結果。由圖 3-4(a)-(b)可觀察到在蝕刻反應初期，六重對稱之晶體結構其蝕刻表面的形成與演化過程，與四重對稱晶體結構(圖 3-1)相當類似。隨著蝕刻進行，基板表面深度下降，特徵形貌亦逐漸形成。蝕刻初期受到晶體結構的影響，表面顯現出近似六方晶柱的形貌，如圖 3-4(c)所示。隨著蝕刻時間漸長， $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向的影響成為表面形貌的控制因素，六方晶柱的表面形貌逐漸演化成為六方對稱之金字塔特徵形貌，如圖 3-4(d)-(f)所示。比較圖 3-1 與 3-4 明顯發現，其表面形貌的演化過程與控制機制雖然類似，但由於受到不同晶體對稱性的影響，其特徵表面形貌由四重對稱之金字塔轉變為六重對稱之金字塔。

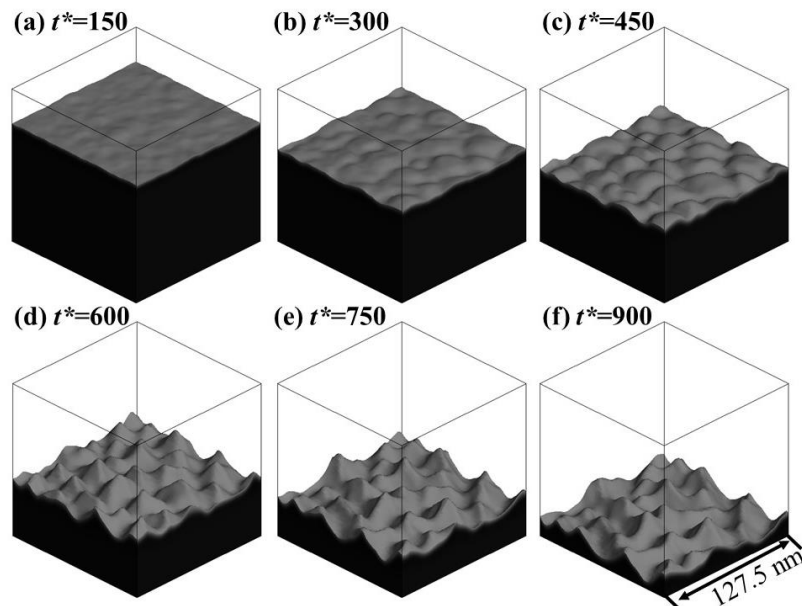


Fig. 3-4 數值模擬六重對稱晶體結構，在 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向、蝕刻速率 $\epsilon_{ch}^0 = 0.08$ 、擴散速率 $M = 0.005$ 等條件下，其化學蝕刻表面形貌之形成及演化過程

隨後數值計算在六重對稱之晶體結構下，將其化學蝕刻異向性由 $\epsilon_{ch(100)}$ 改為 $\epsilon_{ch(111)}$ 的六重對稱。圖 3-5 所示即為六重對稱的晶體結構在 $\langle 111 \rangle$ 蝕刻優選方向下，其化學蝕刻表面形貌形成與演化過程的模擬結果。圖 3-5 所獲得的數值模擬結果類似於圖 3-2 之表面形貌之形成與演化結果，其中主要差異在於表面特徵形貌由四方晶系的淺坑轉變成為六方晶系的淺坑。在圖 3-5(a)-(f)中，初期表面形貌至後期的蝕坑樣貌演化過程，皆符合六重對稱之晶體結構，也與其蝕刻優選方向的影響一致。

將圖 3-4 與圖 3-5 之數值模擬結果，進行表面平均蝕刻深度以及平均表面粗糙度的定量分析，如圖 3-6(a)、(b)所示。由圖 3-6(a)可知，六重對稱的晶體結構在不同蝕刻優選方向下，具有相似的蝕刻速率。而其表面平均粗糙度，蝕刻 $\langle 100 \rangle$ 優選方向則遠高於蝕刻 $\langle 111 \rangle$ 優選方向，如圖 3-6(b)所示。比較圖 3-6 與圖 3-3 可發現，四重對稱與六

重對稱的晶體結構兩者所呈現的定量分析結果類似；在蝕刻中期，平均蝕刻表面深度是有較明顯的差異。而平均表面粗糙度只有反應剛開始時，因擴散異向性作用差異不大，因此表面粗糙度差異不大，等到化學蝕刻異向性作用成為主導因素時，表面粗糙度差異漸漸地變得明顯。

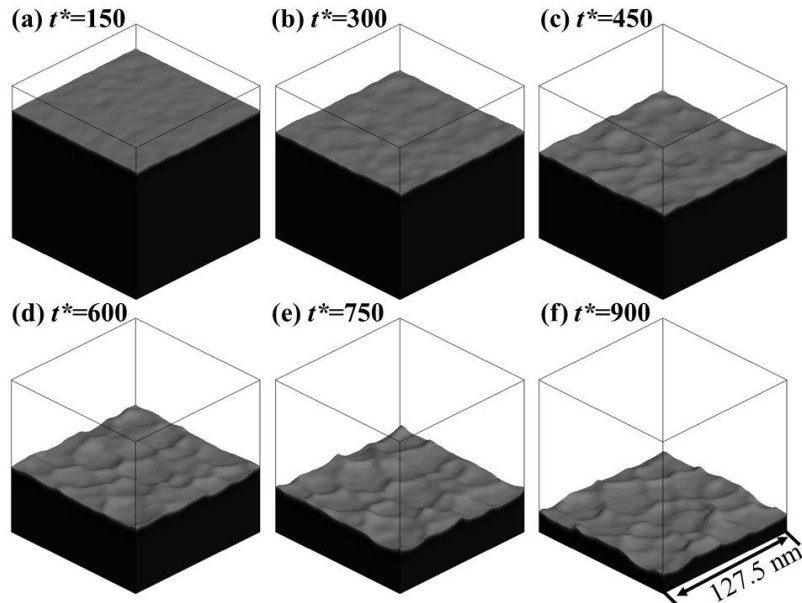


Fig. 3-5 數值模擬六重對稱晶體結構，在 $\langle 111 \rangle$ 蝕刻優選方向、蝕刻速率 $\epsilon_{ch}^0 = 0.08$ 、擴散速率 $M = 0.005$ 等條件下，其化學蝕刻表面形貌之形成及演化過程

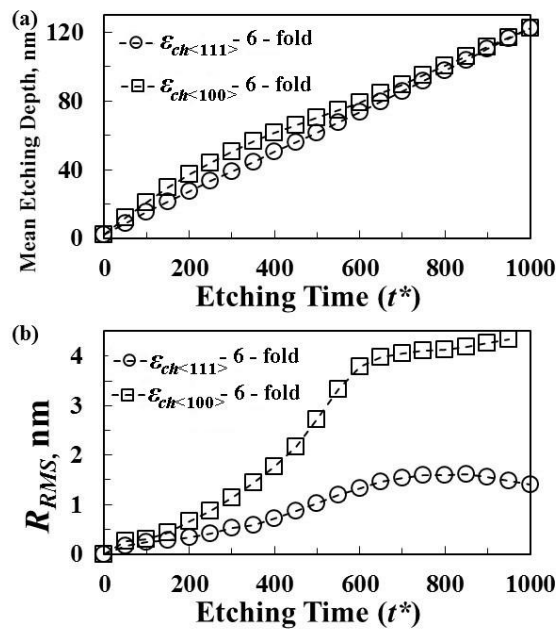


Fig. 3-6 數值模擬六重對稱之晶體結構，在不同蝕刻優選方向之模擬結果定量分析圖，(a)為平均蝕刻深度、(b)為平均表面粗糙度

由圖 3-3 與圖 3-6 定量分析結果可知，其定量分析結果不易區別出晶體對稱性與表面形貌的相互關係。為了更清楚呈現晶體對稱性對蝕刻表面形貌形成的影響作用，因此，將不同晶體條件與蝕刻優選方向的三維模擬結果圖(如圖 3-1、圖 3-2、圖 3-4、圖 3-5) 再以俯視圖呈現，以區別晶體對稱性對蝕刻表面形貌形成的影響。圖 3-7 與圖 3-8 所示分別為 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向與 $\langle 111 \rangle$ 蝕刻優選方向下，四重晶體對稱與六重晶體對稱之表面形貌俯視圖。由圖 3-7 與 3-8 更容易看出受四重晶體對稱與六重晶體對稱作用所形成的特徵表面形貌，以及在不同蝕刻優選方向會呈現截然不同的特徵表面結構。

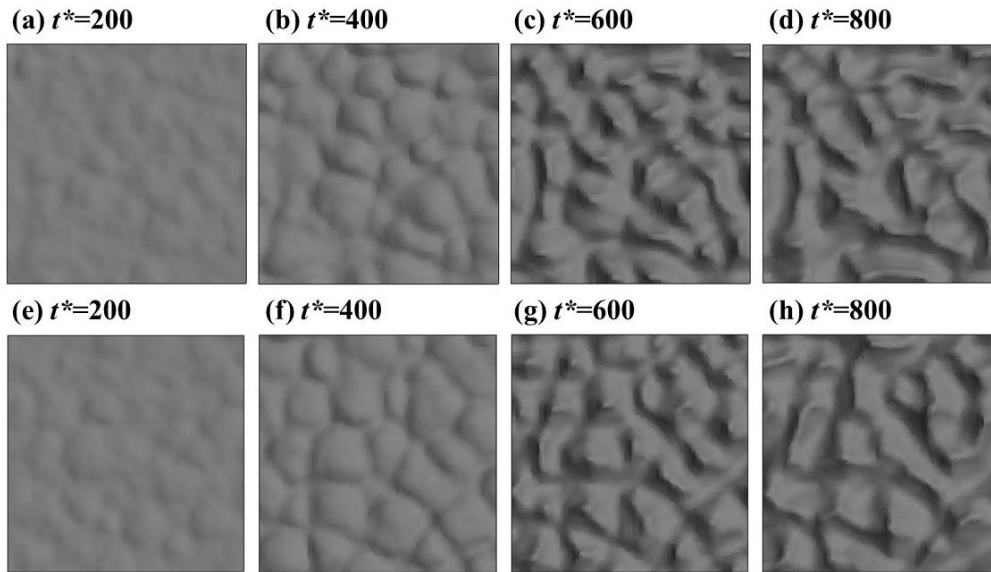


Fig. 3-7 數值模擬 $\langle 100 \rangle$ 蝕刻優選方向，在不同晶體結構之模擬結果其特徵表面形貌俯視圖，(a)-(d)為四重對稱晶體結構，(e)-(h)為六重對稱晶體結構

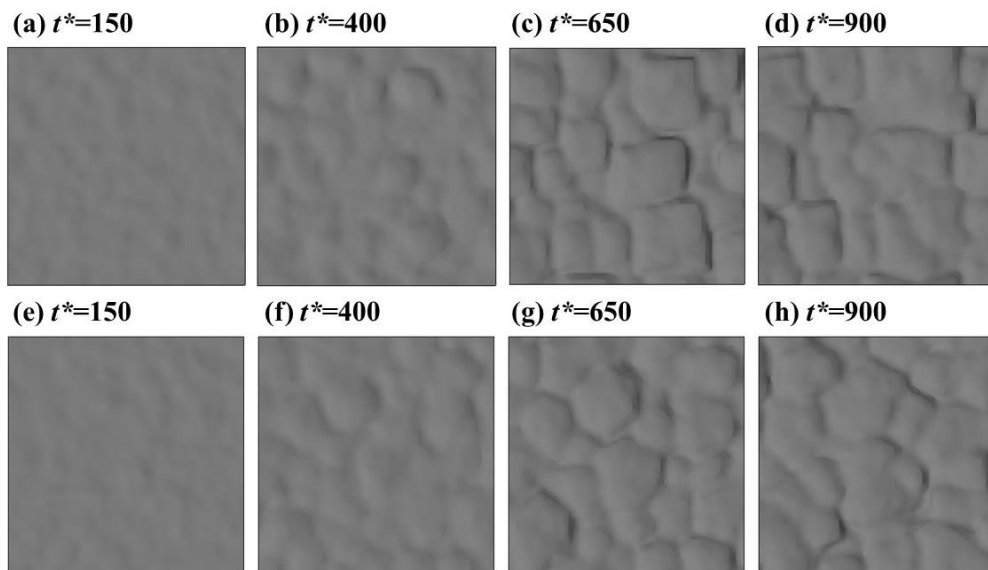


Fig. 3-8 數值模擬 $\langle 111 \rangle$ 蝕刻優選方向，在不同晶體結構之模擬結果其特徵表面形貌俯視圖，(a)-(d)為四重對稱晶體結構，(e)-(h)為六重對稱晶體結構

4. 結論

本研究透過相場法理論建立濕式化學蝕刻數值模型，以模擬化學蝕刻製程表面形貌的形成與演化機制。藉由一系列的計算參數調整，探討不同製程條件對蝕刻表面形貌與反應機制的影響。本研究討論以四重對稱與六重對稱之晶體結構為基材，當化學蝕刻異向性為 $\varepsilon_{ch(100)}$ 優選方向時，不論晶體結構為何，經化學蝕刻後呈現的表面形貌皆為錐體狀之特徵形貌，並由晶體幾何對稱性決定為金字塔或六角錐結構。而當化學蝕刻異向性改為 $\varepsilon_{ch(111)}$ 優選方向時，其蝕刻表面的特徵形貌會由錐體狀轉變成為淺坑狀，並與 $\varepsilon_{ch(111)}$ 優選方向之晶體條件呼應，而其中表面形貌同樣是由晶體幾何對稱性所控制。在平均表面蝕刻深度的定量分析中，儘管將蝕刻異向性有所改變，但是其蝕刻速率差異並不大，並且在四重對稱或六重對稱晶體結構都有類似結果。此外，由平均表面粗糙度定量分析清楚顯示蝕刻異向性對特徵表面形貌的影響，錐體特徵形貌的表面粗糙度遠大於淺坑狀的表面結構。本研究之模擬結果提供許多濕式化學蝕刻製程參數對蝕刻表面形貌的影響與蝕刻控制的理論機制，有助於提昇濕式化學蝕刻製程技術，以運用於新製程參數之開發，如蝕刻表面形貌與結構之調質方法，以增進特殊材料的功能性，更期望能發展出具有高度應用價值之表面多樣性功能材料。

5. 附錄

為了能更清楚呈現表面能係數 γ 受異向性強度、晶體對稱模數的影響，在此將方程式(2-5)之表面能係數(γ)以圖形表示如下。其中，圖 A-1 為異向性強度 $\lambda=0.04$ 、晶體對稱模數 $\omega=4$ ，圖 A-2 則為異向性強度 $\lambda=0.04$ 、晶體對稱模數 $\omega=6$ 。

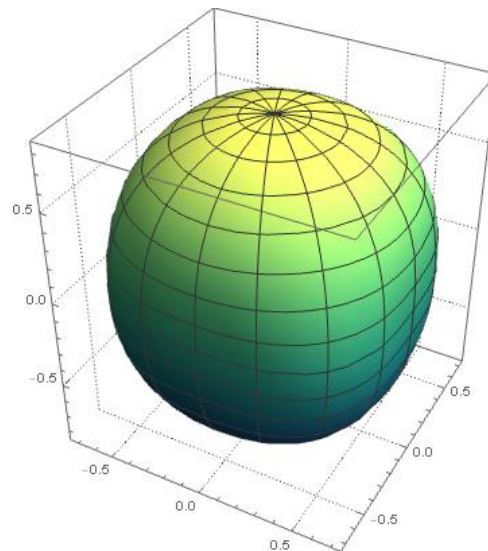


Fig. A-1 數值計算中，四重對稱晶體結構之表面能係數(γ)，其中異向性強度 $\lambda=0.04$

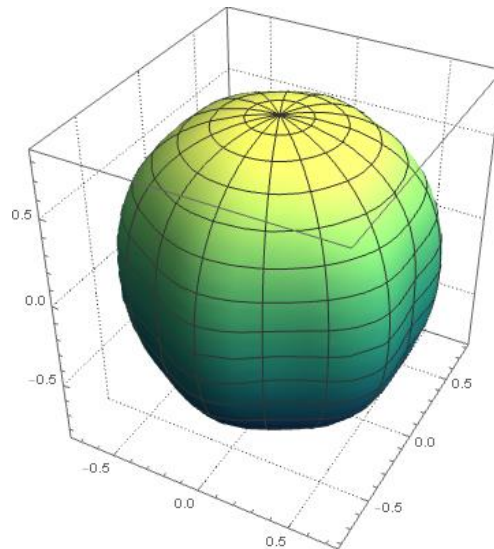


Fig. A-2 數值計算中，六重對稱晶體結構之表面能係數(γ)，其中異向性強度 $\lambda=0.04$

6. 致謝

感謝科技部研究經費補助，計畫編號 (MOST-106-2221-E-024-008-MY3)

7. 參考文獻

- [1] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, K. S. Vijay Sekar, *Manufacturing Engineering and Technology*, 7th, Ed., Singapore: Pearson Education South Asia Pte Ltd., 2014.
- [2] J. J. Moore, G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, *Fundamentals of Nanotechnology*, Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [3] N. I. Maluf, G. T. A. Kovacs, and K. E. Petersen, "Bulk Micromachining of Silicon", *Proceedings of The Ieee*, 86, 1536, 1998.
- [4] K. Sato, M. Shikida, *Comprehensive Microsystems, Chapter 1.07 Wet Etching*, Elsevier, 183-215, 2008.
- [5] M. Shikida, K. Sato, Y. Matsushima, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, M. Yamamoto, "Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration," *Sensors and Actuators A: Physical*, 64, 87, 1998.
- [6] H. Jansen and M. Elwenspoek "Silicon Micromachining", *Cambridge University Press, Cambridge*, 72, 1998.
- [7] L. Csepregi, H. Seidel, A. Heuberger, H. Baumgrtel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers", *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 3612, 1990.
- [8] R. Asahi, O. Tabata, H. Funabashi, K. Shimaoka and S. Sugiyama, "Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions", *Sensors and Actuators A*, 34, 51, 1992.
- [9] K. E. Bean, "Anisotropic etching of silicon", *IEEE Trans. Electron Devices*, 25, 1185, 1978.
- [10] P. Allongue, "Molecular Imaging and Local Density of States Characterization at the Si(111)/NaOH Interface", *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1986, 1996.
- [11] D. A. Mirabella, M. P. Suárez, and C. M. Aldao, "Hillock sizes after wet etching in silicon", *Surface Science*, 603, 3346, 2009.

- [12] H. Brune, H. Gerischer, P. Allongue , “In-situ STM observations of the etching of n-Si(111) in NaOH solutions” , *Surface Science*, 275, 414, 1992.
- [13] P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer, “Etching of Silicon in NaOH Solutions II. Electrochemical Studies of n-Si(111) and (100) and Mechanism of the Dissolution” , *Journal of The Electrochemical Society*, 140, 1018, 1993.
- [14] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, “Free Energy of a Nonuniform System. 1. Interfacial Free Energy” , *Journal of Chemical Physics*, 28, 258, 1958.
- [15] R. Kobayashi, “Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth” , *Physica D* , 63, 410, 1993.
- [16] J. J. Eggleston, G. B. McFadden, P. W. Voorhees, “A phase-field model for highly anisotropic interfacial energy” , *Physica D* , 150, 91, 2001.
- [17] J. Kim, “Three-dimensional numerical simulations of a phase-field model for anisotropic interfacial energy” , *Communications of the Korean Mathematical Society*, 22, 453, 2007.
- [18] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., CRC, Boca Raton, FL, 2009.
- [19] A. Younsi, A. Cartalade, “On anisotropy function in crystal growth simulations using Lattice Boltzmann equation” , *J. Comput. Phys.*, 325, 1, 2016.
- [20] J. A. Dantzig, P. D. Napoli, J. Friedli, M. Rappaz, “Dendritic Growth Morphologies in Al-Zn Alloys—Part II: Phase-Field Computations” , *Metall. Mater. Trans. A*, 44A, 5532, 2013.
- [21] H. -C. Yu, W. Lu, “Dynamics of the self-assembly of nanovoids and nanobubbles in solids” , *Acta Mater.* 53, 1799, 2005.
- [22] Z. Suo, and W. Lu, “Forces that drive nanoscale self-assembly on solid surfaces” , *J. Nanopart Res.* 2, 333, 2000.
- [23] K.-D Li, T.-L. Chang, P.-Y. Huang, Y.-W. Dong, “ Numerical Study on the Dependence of Surface Topography with Sputter Etching Process” , *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 9284, 2016.