

Study on the surface morphology and reaction mechanism of silicon by alkaline etching method

*Pin-Yang Chen, Kun-Dar Li**

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

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

Abstract

Wet chemical etching has become an important technique in the manufacture of semiconductor and MEMS systems. To better understand and well control this technology, in this study the reaction mechanisms of anisotropic chemical etching with characteristic surface morphologies are investigated under various etching conditions, including the differences in the crystal orientation, the concentration of potassium hydroxide and the temperature. From the results of the anisotropic etching experiments, a pyramid-like surface morphology of Si(100) etched with potassium hydroxide are formed, while a V-groove of Si(110) and steps or triangular pits of Si(111) are observed. The characteristic surface morphologies of Si(111) and Si(100) would be reduced with the increase of the potassium hydroxide concentration, and an enhanced surface morphology in Si(110) is obtained. Owing to the high frequency of collisions between molecules, the surface morphologies of Si would be flattened as the temperature is increased. Meanwhile, the etch rate of potassium hydroxide becomes faster with increasing the temperature. It is also found that the isopropanol can alter the featured surface morphologies of Si(100) and Si(110).

Keyword: Surface morphology, Anisotropic etching, Silicon, Potassium hydroxide

* Corresponding author: kundar@mail.nutn.edu.tw
DOI : 10.3966/222344892021041101001

矽基板在鹼性溶液中之蝕刻表面形貌與反應機制研究

陳品仰 李昆達*

國立臺南大學 材料科學系

摘要

在先進半導體製程與微機電系統元件製備的重要關鍵技術中，濕式化學蝕刻扮演著相當重要的角色。為了徹底掌握技術與原理，進而有效發揮其製程優點與特性，本研究以改變蝕刻製程條件，如矽基板晶體方向、蝕刻液濃度與溫度，探討非等向性蝕刻的反應機制，並觀察基材受到化學蝕刻作用所形成的特殊表面形貌。在非等向性蝕刻實驗中，在矽(100)基板上會形成金字塔的表面形貌；在矽(110)基板則會形成 V 形槽，而在矽(111)基板上會形成階梯或是三角形的凹坑。改變蝕刻液的濃度，矽(111)基板與矽(100)基板的特徵表面形貌會隨著濃度提高而減少，而矽(110)基板的特徵表面形貌會隨著濃度提高而變得明顯。改變蝕刻液的溫度，隨著提高溫度會使蝕刻速率變快，分子之間的碰撞頻率變高，在三個晶體平面上生成的表面形貌均呈現減少的趨勢。在添加異丙醇的實驗中，發現異丙醇使基板(110)凸起的表面受抑制，而在基板(100)平面則會生成均勻分布的小丘。

關鍵字：表面形貌、非等向性蝕刻、矽、氫氧化鉀

1. 前言

隨著科技的快速發展，不管是在電子儀器、藝術領域，或者是科學領域，蝕刻技術一直都在製程中扮演著重要的角色。例如，在傳統工藝上對陶瓷與金屬之雕刻、去毛邊等加工技術，皆與蝕刻製程有關[1]。此項製程的目的是透過設計利用蝕刻去除材料，製成需要的結構或表面形貌來製造微機電系統(MEMS)裝置，以完成單晶片電子元件(one-chip electronics)，其優點為可製造出尺寸極小之裝置，這項技術也是目前最早被開發的先進製程加工技術之一。

目前在半導體製程中蝕刻技術大致可以分為兩種，濕式蝕刻與乾式蝕刻[2]。所謂的濕式蝕刻指的是使用化學溶液腐蝕基板上擬去除的材料。在完成蝕刻反應後，由蝕刻溶液帶走腐蝕物。濕式蝕刻的優點是成本較低，設備要求不高，方便操作。化學溶液對某些材料具有選擇性，可以在蝕刻的過程中加入遮罩，蝕刻就會因為不同的蝕刻速率產生不同的表面形貌。缺點是在蝕刻的過程中可能會產生底切(undercut)的現象，會不利於晶圓製程微小化。此外，蝕刻中產生的副產物殘留也有可能會污染到晶圓。乾式蝕刻指的是利用氣體分子或其產生的自由基及離子，對晶圓上的材質進行物理式撞擊、濺蝕及化學反應，來移除需要被蝕刻的部分。被蝕刻的物質變成揮發性的氣體，經抽氣系統抽離。以活性離子蝕刻為例，就是利用電漿放電方式進行異向性蝕刻的方法。在電漿的環境中，含有大量的活性自由基(reactive radical，為中性的原子或者是分子物)和帶電荷離子，可以和被蝕刻物進行化學腐蝕反應。而正離子在蝕刻表面產生垂直撞擊的效果，可加速蝕刻物在垂直方向的蝕刻率。

濕式化學蝕刻又因為不同的蝕刻輪廓，可以區分為等向性蝕刻與非等向性蝕刻。兩者最大的不同是在基材各個方向上的蝕刻速率是否一致[3]。當基材表面受到化學作用並且以均勻、快速的反應方式進行時，此時的蝕刻速率會被反應物與生成物的擴散行為所控制。這一種擴散控制的濕式化學蝕刻屬於等向性蝕刻，表面上所有的原子以相近的蝕刻速率被移除。加上原子表面擴散的因素，蝕刻後所形成的表面形貌較為圓滑。而當表面上不同位置之原子被去除的速率有很大的差異時，因為不同晶面的原子配位點不同，造成晶面各個方向上的蝕刻速率不同，則此時的蝕刻類型為反應動力學所控制的非等向性蝕刻，這類基材的蝕刻表面容易獲得粗糙的表面形貌。在製程上考量蝕刻前後的圖案一致性，大多會使用非等向性蝕刻[4-10]。在製程條件變因影響下，如何以濕式化學蝕刻製程獲得需要的表面形貌、微結構，以及適當的控制條件變得更加複雜，因此有必要深入了解蝕刻時背後的物理反應機制。

在本研究中，利用矽基板在氫氧化鉀水溶液中蝕刻，並透過改變製程參數之條件，如氫氧化鉀的濃度和溫度，以及添加異丙醇觀察矽基材表面形貌的變化，從而推論其蝕刻反應機制。藉由系統性的研究，這些蝕刻反應機制有助於提升非等向性蝕刻技術與減少製程的損失，增進非等向性蝕刻技術的應用。

2. 研究方法

2.1 非等向性蝕刻實驗架構

本研究的實驗架構如圖 1 所示，首先所選擇的矽基材晶體方向有 3 種，分別為(100)、(110)與(111)方向。將 3 個不同方向的矽晶圓分別切成 $1*1\text{cm}^2$ 大小的基板後，放到超音波清洗機中，依序以丙酮、酒精和去離子水清洗 10 分鐘。隨後將清洗好的矽基板置於氫氧化鉀(Potassium hydroxide, 簡稱為 KOH)水溶液中進行蝕刻。在蝕刻的過程中改變氫氧化鉀的濃度(2wt%、4wt%、10wt%)和溫度(60°C 、 70°C)，與加入異丙醇 2.5ml(2-Propanol, 簡稱為 IPA)後進行蝕刻反應[4]，蝕刻後的基板再置於去離子水中，以去除表面殘留的氫氧化鉀。最後利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察蝕刻後表面形貌發生的變化，並分析其非等向性蝕刻之機制。

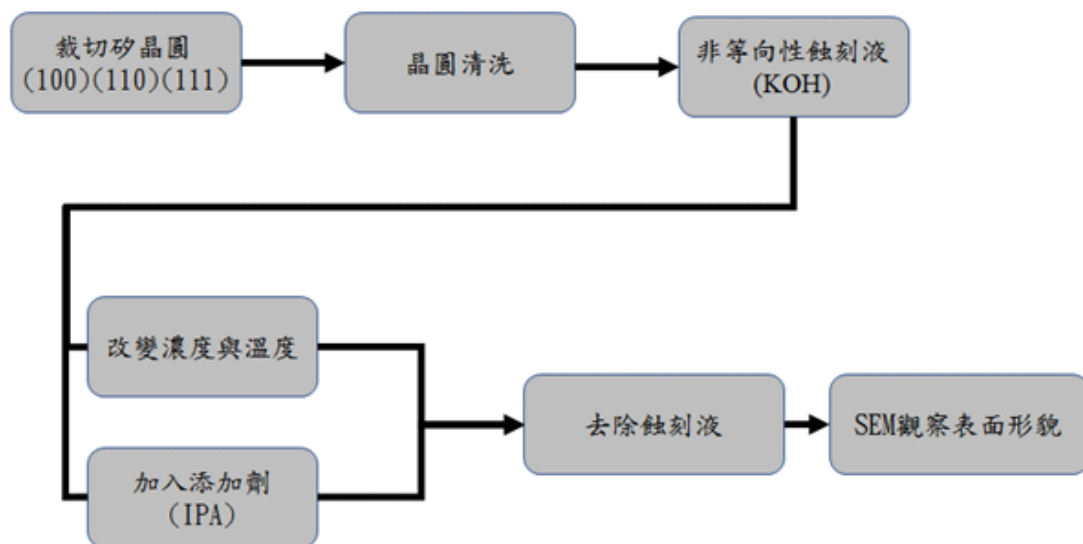


圖 1 矽基板之非等向性蝕刻實驗架構圖

2.2 表面形貌的分析

電子顯微鏡是一種利用電磁場偏折，聚焦電子及電子和物質作用產生散射的原理來研究微細結構和物質構造的精密儀器[11]，主要是由高能量的電子束經由透鏡聚焦入射到分析樣品上。入射電子束撞擊到樣品後會產生不同的粒子，這些粒子包括二次電子、背向散射電子、穿透電子、入射電子和 X-ray 等等。利用這些不同的粒子，可以觀察到樣品的尺寸，最小可到奈米等級，最大可到毫米等級。

3. 結果與討論

根據上述研究方法，本研究進行一系列非等向性蝕刻的實驗，並探討在不同製程條件下對 3 種不同晶體方向矽基板之表面形貌的影響，以及蝕刻反應機制的改變。

3.1 矽(111)在氫氧化鉀水溶液中蝕刻

圖 2(a)為矽(111)在 2wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌。從 SEM 圖可以看到有很多個大小不等的凹坑，不均勻的分散在基板上，此凹坑大小約落在 500nm 之間。在基板的表面仍然有許多地方沒有被蝕刻，推測是矽(111)蝕刻過程比較緩慢。圖 2(b)為矽(111)在 4wt% 氫氧化鉀濃度條件下的蝕刻表面形貌，從 SEM 圖可以看到少許的凹坑分佈在基板上，凹坑大小約落在 200nm 左右。提高濃度對表面形貌的影響是凹坑會減少，可能是在蝕刻反應時水溶液中的氫氧化鉀解離成鉀離子(K^+)和氫氧根離子(OH^-)，當加入的氫氧化鉀越來越多時，從水溶液解離出來的鉀離子(K^+)和氫氧根離子(OH^-)也會變多。而只有氫氧根離子會參與蝕刻反應，鉀離子並不會參與蝕刻反應。鉀離子變多可能會導致在蝕刻過程中鉀離子透過物理或化學方式阻擋在矽表面，從而影響蝕刻速率，使得表面形貌發生改變[12-14]。圖 2(c)為矽(111)在提高氫氧化鉀濃度至 10wt% 時蝕刻的表面形貌，從 SEM 圖中看到此時的表面形貌上的凹坑會變的更少且表面會變的較光滑。此實驗的結果呼應提高濃度會使表面參與反應的原子變少，使得表面形貌會隨濃度提高而減少。

將蝕刻反應時間增加至 60 分鐘，其表面形貌如圖 3 所示。由 SEM 圖中看到大部分的基板表面被階梯覆蓋，只有少許的地方為平坦的表面。在圖 3(a)中可以發現生成的階梯尺寸並不相同，分析其階梯尺寸大約落在 100~1000 nm 之間。而階梯覆蓋的方式是交錯且連續堆疊在一起，分上下層。階梯的結構大致上可以分為平台與凹角結構，從基板的平面上來看表面是比較粗糙的。圖 3(b)為矽(111)在 4wt% 氫氧化鉀濃度條件下蝕刻 60 分鐘的表面形貌，從圖中可以看到表面形貌隨著濃度的提升，改變了上下台階的堆疊方式與階梯的尺寸，生成的上下階梯尺寸較一致。此時的結構主要是由平台和凹角結構所組成，與 2wt% 的基板表面相比其粗糙度是下降的。圖 3(c)為矽(111)在提高氫氧化鉀濃度至 10wt% 時的蝕刻表面形貌，可以看到此時的表面形貌與 4wt% 的差異是生成的凹角結構減少，但在上層仍可以看到明顯的平台。

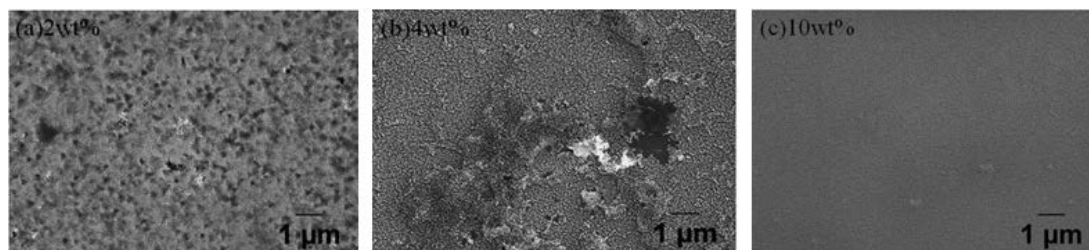


圖 2 矽(111)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 60°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌
(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

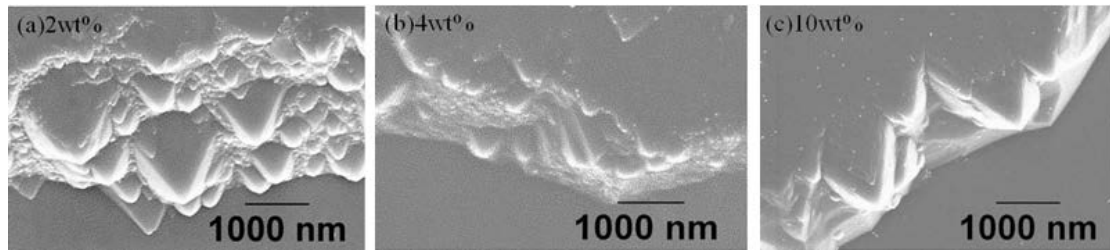


圖 3 矽(111)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 60°C 蝕刻 60 分鐘的表面形貌
(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

矽(111)在提高溫度於 70°C 下，以不同的氫氧化鉀濃度蝕刻 60 分鐘的表面形貌如圖 4(a)~(c)所示。從圖 4(a)看到表面有一些小型的凹坑出現，凹坑的形狀並沒有固定，凹坑的大小約落在 300nm 左右。從圖 4(b)可以看到當氫氧化鉀濃度提升到 4wt% 時，此時的表面會出現六邊形的凹坑，凹坑的大小約落在 5 μ m 左右，推測可能是此時不同表面蝕刻位置，如 step dihydrides (SD)與 step monohydrides (SM) [13,14]，蝕刻速率相當所導致。從圖 4(c)可以看到當氫氧化鉀濃度提升到 10wt% 時，此時的表面形貌與 2wt% 的差異並不大，但凹坑的數量會

比較少。溫度與蝕刻速率的關係以阿瑞尼斯方程式來說明[15]: $k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$ ，其中 k 為反應的速率常數， A 稱為阿瑞尼斯常數。 Ea 為反應的活化能，在溫度變化範圍不大時，可被視為常數。 R 為氣體常數， T 為絕對溫度。根據阿瑞尼斯方程式可以得知：若要使蝕刻反應發生，反應物的原子必須要有足夠能量去克服反應能障，也就是反應物的原子要先被活化。因此，在高活化能條件下，溫度升高時反應速率增加得越快，反應速率對溫度越敏感。若同時存在多個不同的反應活化能值，則高溫對活化能高的反應有利，低溫則對活化能低的反應有利。

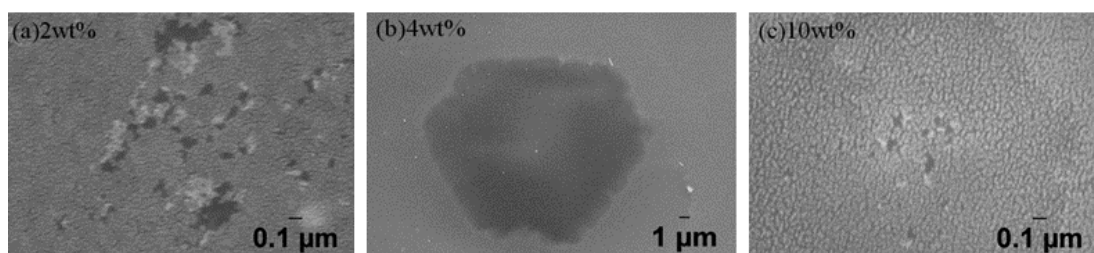


圖 4 矽(111)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 70°C 蝕刻 60 分鐘的表面形貌
(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

3.2 矽(110)在氫氧化鉀水溶液中蝕刻

矽(110)在 2wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 5 所示。由圖 5(a)中看到表面形貌為許多長條形結構，長條形結構的長度大小並不均勻。大部分是長的，少部分是短的，在兩個結構之間有凹槽。表面比較粗糙表示在矽

(110)方向的蝕刻速率是比較快的，基板上在此平面的原子容易被去除。矽(110)在 4wt% 的氫氧化鉀水溶液中下蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 5(b)所示。從圖 5(b)中看到當濃度提升到 4wt% 時，基板上的長條形結構會增加，且兩個結構的凹槽有加深趨勢。此時的基板表面會比 2wt% 的表面粗糙，表示增加氫氧化鉀的濃度會提升矽(110)的蝕刻速率。矽(110)在 10wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 5(c)所示。由圖 5(c)中看到當濃度提升到 10wt% 時，此時的基板表面比 4wt% 的表面要來得更加粗糙，10wt% 的蝕刻速率會比 4wt% 的蝕刻速率快，兩邊的凹槽寬度會變寬。原因是矽(110)方向蝕刻速率比矽(111)方向的蝕刻速率要來得更快，因此蝕刻反應會優先在(110)方向去除原子，使得(110)方向的凹槽寬度變得比較寬。

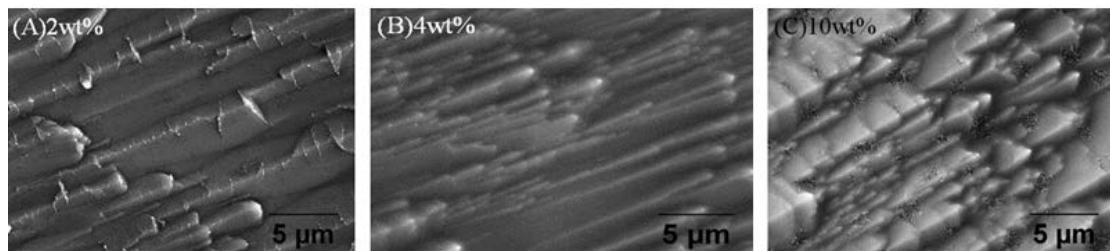


圖 5 矽(110)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 60°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌
(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

矽(110)在 70°C、2wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 6(a)所示。由圖 6(a)中可以看出當溫度提升至 70°C 時，此時表面形貌可以看到長條形的結構比圖 5(a)變的較多。溫度的提升使得原子之間的碰撞機率增加，蝕刻的速率會增加。而在低濃度時，蝕刻劑的消耗量較快，因此看到的表面形貌有可能是局部蝕刻停止的結果。蝕刻的表面粗糙度比 60°C 來的高，顯示此條件的蝕刻反應比較激烈。而圖中鼻形結構的成因是由於長條形結構的斷裂，通過階梯流動聚集台階束而擴大。鼻形結構實際上會隨著 step monohydrides 階梯方向沿表面傳播[14]，而蝕刻劑的陽離子可能會選擇性地阻塞台階、單扭或雙扭位，隨著時間到最後停止蝕刻。矽(110)在 4wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 6(b)所示，可看出當溫度提升至 70°C 時，對 4wt% 濃度的表面形貌與圖 5(b)相比，長條形的結構減少，有一部分是鼻形的結構，但凹槽的寬度變寬。可能是因為氫氧根離子變多，增加反應物在表面發生反應的機率，且因為在矽(110)方向的蝕刻速率比較快，(111)方向的蝕刻速率比較慢，因此看到平面的接觸傾斜角變小，凹槽的寬度變寬，表面粗糙度與 60°C 相比是下降的。矽(110)在 10wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 6(c)所示，可以看到此時的表面形貌只剩下長條形的結構，鼻形的結構幾乎觀察不太到。推測原因是在高溫時原子的自由度較高，陽離子不容易停留在基板上，此時氫氧根離子與矽基板的蝕刻反應，而得到比較寬的凹槽。

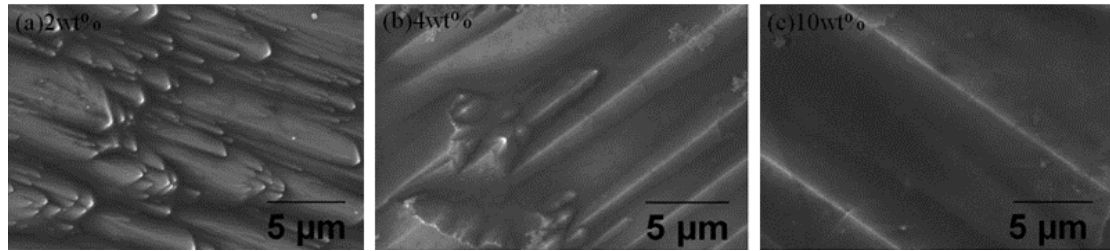


圖 6 矽(110)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 70°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌
(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

矽(110)在異丙醇和 2wt% 的氫氧化鉀混合水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 7(a)所示。可以看到此時的表面形貌仍然有長條形的結構，同時表面粗糙度仍是偏高。從實驗的結果推測此時解離出來的氫氧根離子較少，在溶液中的氫氧根離子與異丙醇分子形成較薄的吸附層，反應物可以進到表面發生蝕刻反應。矽(110)在異丙醇和 4wt% 氫氧化鉀的混合水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 7(b)所示。由圖 7(b)看到長條形的表面形貌有變少的趨勢，且凹槽明顯的變得比較淺。表面粗糙度與沒有加入異丙醇的表面相比是下降的。當氫氧化鉀的濃度提升時，溶液中氫氧根離子的量比較多，多餘的氫氧根離子可以與表面活性劑分子形成氫鍵，在表面上形成吸附層，使得反應物難以進入到表面發生蝕刻反應。矽(110)在異丙醇和 10wt% 氫氧化鉀的混合水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 7(c)所示。此時的表面形貌是較平坦的表面，且表面粗糙度較低。從實驗的結果推測 10wt% 形成較厚的吸附層，反應物幾乎進不到表面發生蝕刻反應，蝕刻速率降低。

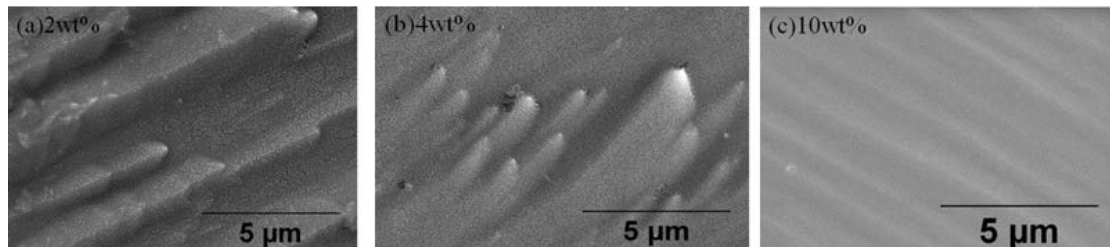


圖 7 矽(110)在異丙醇和不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 60°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

3.3 矽(100)在氫氧化鉀水溶液中蝕刻

矽(100)在 2wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 8(a)所示。當氫氧化鉀濃度為 2wt% 時，此時表面形貌是大小不等的小丘分布在基板表面上。小丘最大底邊長約是 5μm，最小約在 800nm 左右，並有較高的表面粗糙度。原因是 2wt% 蝕刻劑的解離量比較少，因此蝕刻反應會在蝕刻劑消耗完之後就局部停止蝕刻過程。當蝕刻停止後，氣泡無法藉由擴散離開基板表面，就會在表面上形成蝕刻不均勻性現象，這種蝕刻不均勻現象引起的典型表面形貌就是錐形小丘。

小丘的形成可能需要同時滿足四個條件：第一是存在微掩蔽劑，該掩蔽劑可以穩定頂點原子、第二是(100)的表面快速向下運動、第三是錐體的邊緣穩定性高、第四是錐體的稜平面穩定性高[16]。如果在蝕刻的過程中無法滿足上述的其中一個條件，則小丘就不會生成。矽(100)在 4wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 8(b)所示。從圖中看到氫氧化鉀的濃度提升會使得覆蓋表面的小丘面積減少，且小丘生成的尺寸也比較小。提升氫氧化鉀的濃度會降低表面粗糙度。可能是 4wt% 蝕刻劑的解離量比 2wt% 多，因此蝕刻劑消耗量變多，蝕刻反應的時間長，氣泡停留在表面的時間較短，發生蝕刻不均勻性的機率會降低。矽(100)在 10wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 8(c)所示。從圖中可以看到當氫氧化鉀濃度提升到 10wt% 時，此時的表面形貌仍有大小不同的小丘覆蓋在基板上。在 10wt% 時的蝕刻速率比較快，氣泡不容易穩定的停留在表面上，因此小丘覆蓋的面積會減少。造成此結果的原因是(100)平面上的原子大多為 terrace dihydride(TD)類型，在高氫氧化鉀濃度下，TD 原子的去除會變得比較慢，不符合小丘形成的條件，因此生成的小丘數量就會減少。

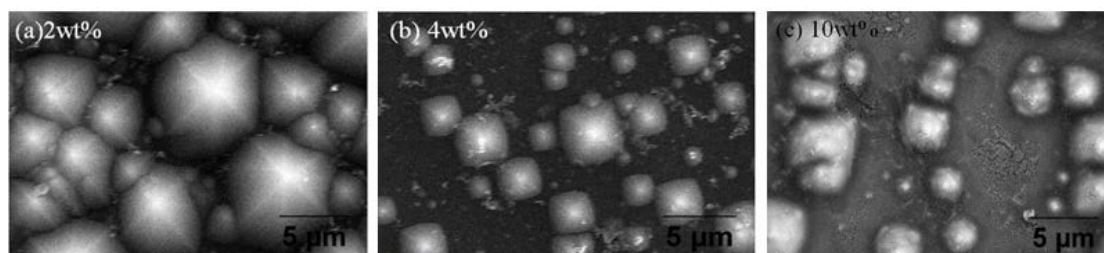


圖 8 矽(100)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 60°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌
(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

矽(100)在 70°C、2wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 9(a)所示。提高溫度對表面形貌的影響是小丘頂點與四個側面平面的角度變大，分析小丘最大尺寸為 10µm，最小則是 800nm。從實驗推測當溫度提高時，反應原子間的碰撞會越頻繁，此時(100)方向蝕刻速率變快，產生的氣泡會比較多。而 2wt% 蝕刻劑的解離量較少，蝕刻劑消耗完就會局部停止蝕刻。產生的氣泡會因為無法擴散離開基板表面，而形成微遮罩，隨時間流逝，就會形成錐形小丘且粗糙的表面。矽(100)在 70°C、4wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘如圖 9(b)所示。此時的表面形貌與圖 8(b)相比，小丘底部的長度變長，小丘形狀很接近五面體的金字塔，且基板表面有很大部分是裸露出來的。可能是由於提高溫度，造成(100)方向的蝕刻速率變快，使得小丘的底部變長。而(111)平面的蝕刻速率也會變快，但蝕刻速率增加的幅度小於(100)方向，因此觀察到頂點與側面的夾角變小。表面裸露出來的原因是蝕刻劑隨著濃度的提高而增加解離量，由於蝕刻速率變快，因而加快蝕刻一層原子層所需要花費的時間。裸露的表面極可能是完成蝕刻一層材料的結果，而生成小丘的表面是少數氣泡停留在表面，導致蝕刻過程被停止的結果。矽(100)在 70°C、10wt% 的氫氧化鉀水溶液中蝕刻 30 分鐘的表面形貌如圖 9(c)所

示。與圖 8(c)相比，大部分都是裸露出來的表面，只有一些地方有小丘產生，表面上還有一些小型的圓坑出現。推測是 10wt% 蝕刻劑的解離量比較多，當蝕刻溫度是 70°C 時，蝕刻速率較快，凹坑為去除一層(100)材料表面後的形貌。而小丘也因為蝕刻速率快，氣泡不容易停留在表面上，發生蝕刻不均性的機率降低。

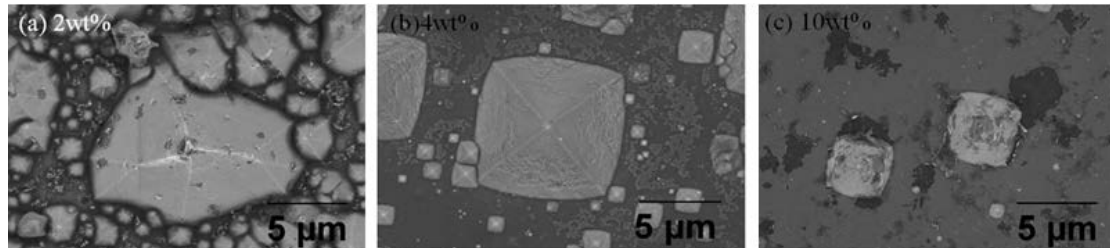


圖 9 矽(100)在不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 70°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌 (a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

矽(100)在 2wt% 的氫氧化鉀和異丙醇之混合水溶液中蝕刻的表面形貌如圖 10(a)所示。圖中可見小丘均勻的分布在基板表面上，且生成的小丘尺寸差不多，尺寸大概落在 1 μ m 左右。原因是(100)的表面疏水性相較於(110)表面疏水性要來的低。因此表面活性劑分子與氫鍵結合形成的吸附層比較薄，使得反應物更容易進入到表面發生蝕刻反應。此時(100)方向的蝕刻速率較快，生成的氣泡數量變多。由於濃度 2wt% 時蝕刻劑可消耗的量比較少，蝕刻劑被消耗完時會局部停止蝕刻，氣泡會殘留在表面上並被吸附層阻擋，影響氣泡離開表面的機率，在表面形成均勻分布的小丘。矽(100)在異丙醇和 4wt% 的氫氧化鉀混合水溶液中蝕刻的表面形貌如圖 10(b)所示。從圖中可以看到隨著氫氧化鉀濃度的提升，(100)方向蝕刻的速率會變得更快，與濃度 2wt% 的表面形貌相比，大型的小丘(約 3 μ m)生成比較多，其餘的是小型的小丘(約 1 μ m)均勻分布在基板表面上。因為濃度 4wt% 時，蝕刻劑的解離量比 2wt% 多，在(100)方向的蝕刻速率變快，小丘的底部長度變寬，隨著蝕刻反應進行，在表面生成大小不同的小丘。矽(100)在異丙醇和 10wt% 氫氧化鉀混合水溶液中蝕刻的表面形貌如圖 10(c)所示。圖中當氫氧化鉀的濃度提升到 10wt% 時，此時生成的小丘尺寸比 4wt% 大，底部的寬度變得更長，大約是 10 μ m。有一些裸露表面可能是 10wt% 的蝕刻劑解離量大，蝕刻速率變快，生成的小丘尺寸就會比較大。蝕刻速率的提升有助於氣泡快速離開基板表面，因此吸附在基板表面上的氣泡減少，沒有被氣泡吸附的地方就不會有小丘的生成。

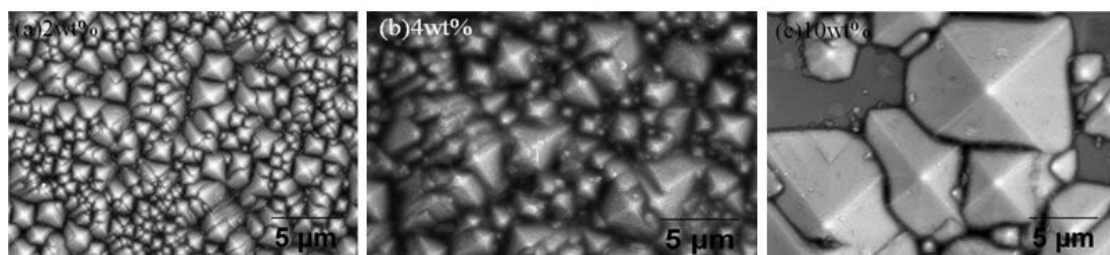


圖 10 矽(100)在異丙醇和不同濃度的氫氧化鉀水溶液中以 60°C 蝕刻 30 分鐘的表面形貌(a)2wt% , (b)4wt% , (c)10wt%

最後，將非等向性蝕刻之矽(111)、矽(110)和矽(100)的實驗結果與反應機制整理如表 1 所示，並提供對應的反應機制作為後續研究的參考。從實驗的結果發現在蝕刻的過程中，矽基材的晶體結構比蝕刻液的濃度對表面形貌的影響要來的大。

表 1 整理矽之非等向性蝕刻實驗結果

非等向性蝕刻	矽(111)	矽(110)	矽(100)
表面形貌	凹坑或階梯	V型槽結構	錐形體小丘
反應機制	台階傳播或凹坑成核	擴散不均勻的階梯流動現象	微遮罩
提高濃度	總蝕刻速率變快，凹坑和階梯會變少，因為SD台階會吸引陽離子導致SD位置蝕刻速率變慢。	蝕刻速率會變快，長條形結構會變多，因為矽(110)都是SM台階，不會受到陽離子增加的影響。	蝕刻速率會變快，小丘會減少的原因是；在高濃度下，TD原子的去除變得比SM原子的去除慢，不滿足小丘生成的條件。
提高溫度	蝕刻速率會變快，高溫會增加分子間的碰撞，生成的表面形貌會減少。	蝕刻速率會變快，高溫會增加分子間的碰撞，生成的表面形貌會減少。	蝕刻速率會變快，高溫會增加分子間的碰撞，生成的表面形貌會減少。
加入添加劑	無法改善蝕刻均勻性	可以改善凸起平面之蝕刻均勻性，形成光滑的表面。	可以改善蝕刻均勻性，形成均勻分布的小丘。

4. 結論

本研究以矽在鹼性水溶液中蝕刻的製程方式，探討在改變不同的條件下控制基板生成的表面形貌，並從表面形貌的實驗結果推測可能的蝕刻反應機制。在選用的矽基板方向中，矽(111)的蝕刻表面形貌是凹坑和階梯，蝕刻反應機制是凹坑成核或台階傳播。矽(110)的蝕刻表面形貌是 V 型槽的結構，蝕刻反應機制是擴散不均勻的階梯流動現象。矽(100)的蝕刻表面形貌是錐形體小丘，蝕刻機制是微遮罩。本研究之實驗結果提供許多非等向性蝕刻參數，對蝕刻表面形貌的影響與控制蝕刻的理論機制，有助於提升非等向性蝕刻製程之技術，以運用於新製程之參數開發以增進材料的功能性，並期望能發展出具有高應用價值之表面多樣性功能材料。

5. 致謝

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

6. 參考文獻

- [1] M. Mishra, V. Dubey, P. Mishra and I. Khan, "MEMS Technology: A Review" *Journal of Engineering Research and Reports*, Vol. 4, Issue 1, pp. 1-24, 2019.
- [2] J. Benjamin, J. Jency and G. Vijila, "A Review of Different Etching Methodologies"

- International Conference on Engineering Technology and Science-(*ICETS'14*), Vol. 3, Special Issue.1, 2014.
- [3] H. Xiao, "Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology" Second Edition, 2012.
- [4] P. Hesketh, E. Zanoria, S. Danyluk and S. Gowda, "Surface Free Energy Model of Silicon Anisotropic Etching" *The Electrochemical Society*, Vol. 140, pp.1080-1085, 1993.
- [5] Y. Xing, M. Gosalvez and K. Sato, "Step flow-based cellular automaton for the simulation of anisotropic etching of complex MEMS structures" *New Journal of Physics*, Vol. 9, pp.1-18, 2007.
- [6] D. Mirabella, G. Suarez, M. Suarez and C. Aldao, "Silicon wet etching: Hillock formation mechanisms and dynamic scaling properties", *Physical A*, Vol. 395, pp.105-111, 2013.
- [7] D. Cheng, M. Gosalvez, T. Hori, K. Sato and M. Shikida, "Improvement in smoothness of anisotropically etched silicon surfaces: Effects of surfactant and TMAH concentrations" *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 125, Issue 2, pp. 415-421, 2006.
- [8] Y. Jiang and Q. Huang, "A physical model for silicon anisotropic chemical etching" *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 20, No. 6, pp. 524-531, 2005.
- [9] E. Skibinski and M. Hines, "Molecular Mechanism of Etching-Induced Faceting on Si(100): Micromasking Is Not a Prerequisite for Pyramidal Texturing" *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, pp.14490-14498, 2014.
- [10] M. Gosalvez, Y. Xing, T. Hynninen, M. Uwaha, A. Foster, R. Nieminen and K. Sato, "Faster simulations of step bunching during anisotropic etching: formation of zigzag structures on Si(110)" *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 17, No. 4, pp.S27~S37, 2007.
- [11] J. Goldstein, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis" Third Edition, 1981.
- [12] M. Gosalvez, R. Nieminen, P. Kilpinen, E. Haimi and V. Lindroos, "Anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon: atomistic Monte Carlo simulations and experiments" *Applied Surface Science*, Vol. 178, Issues 1-4, pp.7-26, 2001.
- [13] M. Hines, "In search of perfection: understanding the highly defect-selective chemistry of anisotropic etching" *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 54, pp. 29-56, 2003.
- [14] M. Gosalvez, K. Sato, S. Foster, R. Nieminen and H. Tanaka, "An atomistic introduction to anisotropic etching" *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 17, pp. S1-S26, 2007.
- [15] O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, K. Shimaoka and S. Sugiyama, "Anisotropic

- etching of silicon in TMAH solutions” *Sensor and Actuators A*, Vol. 34, pp. 51-57, 1992.
- [16] M. Gosalvez, and R. Nieminen, “Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon” *New Journal of Physics*, Vol. 5, pp. 100-101, 2003.

