

氧化镁薄膜的腐蚀速率研究

蔡长龙 刘 欢 马卫红 刘卫国

(西安工业大学光电微系统研究所, 西安 710032)

摘 要 研究了以氧化镁(MgO)为牺牲层材料制作热成像阵列器件过程中 MgO 膜层在磷酸溶液中的湿法腐蚀特性,包括横向腐蚀速率和纵向腐蚀速率,获得了 MgO 膜层的腐蚀速率随磷酸溶液浓度和温度变化的关系曲线,并得到了用于制作图形和制作悬空结构的较好工艺参量。

关键词 氧化镁薄膜;牺牲层技术;腐蚀速率

中图分类号 TB304 **文献标识码** A

0 引言

牺牲层技术是制造悬空结构及多层结构时常使用的微加工技术^[1]。牺牲层技术涉及两个主要问题:牺牲层的材料选取和去除方法。用作制造图形和悬空结构的牺牲层材料很多,比如 MgO、氧化硅、光刻胶以及聚酰亚胺等^[2,3]。选择牺牲层材料时要考虑的因素包括:后续工艺的温度、去除方法对其他结构的影响以及与其他结构之间的相容性等。其中前两项因素限制了许多材料的选择,而 MgO 能够克服这些缺点,因而它是制作图形和悬空结构的一种合适的牺牲层材料^[4,5]。牺牲层材料的去除有两种方式,即干法刻蚀和湿法刻蚀。干法刻蚀是利用气态的原子、分子与表面薄膜反应,形成挥发性物质,或直接轰击薄膜表面使之被腐蚀的工艺。干法刻蚀的最大特点是能实现各向异性刻蚀,即在纵向的刻蚀速率远大于横向刻蚀速率,从而保证了细小图形转移后的保真性。湿法刻蚀具备设备简单,成本低,选择性好等优点和各向同性腐蚀,腐蚀速度快,过腐蚀后横向腐蚀加速的缺点。但由于 MgO 很难与其它气态原子、分子发生反应^[6],所以对于 MgO 的腐蚀采用湿法刻蚀。经过多种酸溶液对 MgO 的腐蚀试验发现,磷酸溶液不仅可以腐蚀 MgO,而且其腐蚀速率与磷酸溶液的浓度和温度有关,并且其腐蚀速率相对较慢,而且方便控制,所以本文中, MgO 的湿法腐蚀选用磷酸溶液。

湿法腐蚀速率很难控制,要根据不同工艺的要求掌握不同的腐蚀速率才能更好的制造出所需产品。在腐蚀过程中横向腐蚀和纵向腐蚀会同时发生。要掌握各方向的腐蚀速率的规律,才能准确达到工艺要求。由于湿法刻蚀速率很难控制,为了制作出更好的图形和悬空结构,因而有必要详细研究 MgO 的腐蚀速率,包括横向腐蚀速率和纵向腐蚀速率。

所谓横向腐蚀就是指侧向刻蚀,或钻蚀,而纵向腐蚀就是指垂直膜层表面的方向腐蚀。本文就是针对该问题,采用不同磷酸溶液浓度和不同溶液温度,对 MgO 的横向腐蚀速率和纵向腐蚀速率进行了仔细研究,得到了用于制作图形和制作悬空结构的较好的工艺参量。

1 实验方法

1.1 横向腐蚀速率的实验方法

光刻基本工艺有基底表面处理、涂胶、前烘、曝光、显影、坚膜、腐蚀、去胶八个工序。本实验的具体过程为:首先准备一片采用热蒸发沉积厚度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 的 MgO 膜层样片,然后将硅片放在温度为 120°C 的 DXC350 恒温干燥箱中烘烤 210 s,目的是提高光刻胶与 MgO 膜层的附着力;采用 KW 型匀胶机低速调至 10 n/s,低速时间为 9 s;高速调至 40 n/s,高速时间为 60 s;将涂好光刻胶的样片放到 120°C 的 DXC350 恒温箱中烘烤 90s 进行前烘,使胶膜干燥,以增加胶膜的粘附性;采用 JKG-2A 型光刻机对样片进行 40 s 的曝光;放入正胶显影液中浸泡 40 s,取出清洗,然后后烘 210 s,目的是改善胶膜与基片间的粘附性;然后在显微镜下观察腐蚀前图形宽度,并用分划线刻度读取数据,并拍摄照片,图 1 是其横截面示意图。将电热板调到不同温度,将不同浓度的磷酸放到电热板,稳定 30 min 后将处理好的样片分别放到不同浓度的磷酸溶液中 60 s;用去离子水冲洗,用氮气强吹干;用显微镜观察腐蚀后图形宽度,并用分划线刻度读取数据,并拍摄照片,图 2 是其横截面示意图。根据 MgO 膜层腐蚀前后图形的宽度差就可算出 MgO 膜层的横向腐蚀速率。

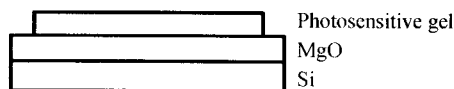


图 1 MgO 膜层腐蚀前图形
Fig. 1 Graph of MgO films before eroding

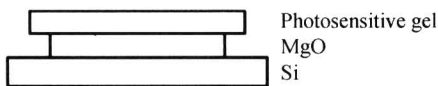


图2 MgO膜层腐蚀后图形

Fig. 2 Graph of MgO films after eroding

1.2 纵向腐蚀速率的实验方法

在该实验中,不需要制作光刻胶图形.首先准备若干镀有MgO膜层的样片用UV-2000型椭偏仪测量膜厚 d_1 .将电热板调到不同温度.将不同浓度的磷酸放到电热板.稳定30 min后取下磷酸溶液,以确保溶液温度均衡.将准备好的样片分别放到不同浓度的磷酸溶液中进行腐蚀5 s.取出样片用去离子水冲净,然后用氮气枪吹干.用UV-2000型椭偏仪测量腐蚀后的厚度 d_2 ,记录数据.根据两个厚度的差值就可算出MgO膜层的纵向腐蚀速率.

2 实验结果与讨论

2.1 同温度下不同浓度磷酸对MgO横向腐蚀速率的影响

在此实验中,为了研究相同温度下不同浓度磷酸对MgO膜层横向腐蚀速率的影响,选取的温度为75℃,腐蚀时间为60s,磷酸溶液的浓度分别为25%、50%、75%和100%.图3(a)是光刻显影后未被腐蚀的MgO膜层图形,图3(b)是用25%磷酸溶液腐蚀后的MgO膜层图形,图3(c)是用100%磷酸溶液腐蚀后的MgO膜层图形.从图3(b)和图3(c)可以看出,溶液温度不变时,随着溶液浓度的增加,MgO膜层的横向腐蚀速率下降.

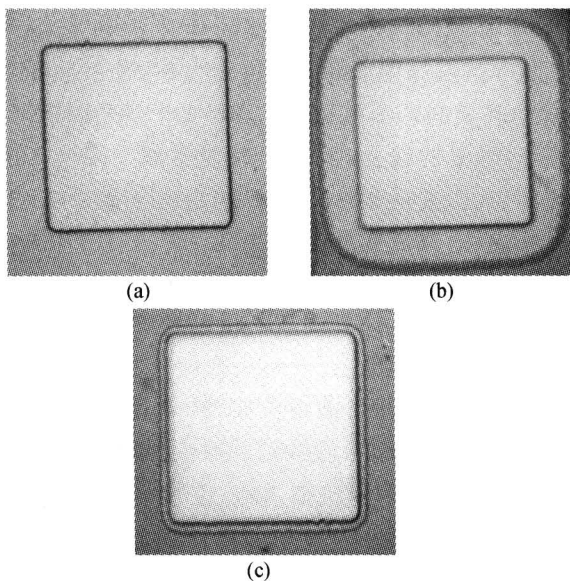


图3 MgO腐蚀前后的图形

Fig. 3 Photo of MgO before and after eroding

图4是相同温度下MgO膜层横向腐蚀速率与磷酸浓度的关系曲线.从图4知,磷酸溶液温度不变时,随着溶液浓度的增加,MgO膜层的横向腐蚀

速率下降.这与从照片得到的结果是一致的.这主要是因为:纯的磷酸溶液是非常粘稠的,而且在横向腐蚀时溶液是通过光刻胶下方很小的缝进行钻刻的,当溶液温度一定时,磷酸溶液的粘稠性、流动性和扩散作用随着溶液浓度的增加而下降,从而导致分子很难与MgO发生反应,达到腐蚀的作用.

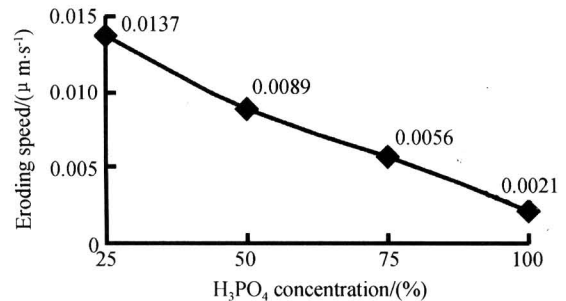


图4 相同温度下不同浓度磷酸溶液对MgO横向腐蚀速率的影响

Fig. 4 Transverse eroding speed of MgO in H₃PO₄ under the different concentration and same temperature

2.2 同浓度磷酸不同温度下对MgO横向腐蚀速率的影响

在该实验中,为了研究相同浓度、不同温度下磷酸对MgO膜层横向腐蚀速率的影响,选取的磷酸浓度为50%,腐蚀时间为60s,磷酸溶液的温度分别为25℃、50℃、75℃和100℃.

图5是相同浓度磷酸在不同温度下对MgO膜层横向腐蚀速率的影响曲线.从图5可以看出,在磷酸浓度相同的情况下,随着磷酸溶液温度的不断升高,磷酸溶液对MgO膜层的横向腐蚀速率不断上升.这主要是因为:在磷酸浓度相同的情况下,随着磷酸溶液温度的不断升高,磷酸溶液的粘稠性和流动性不断加强,从而导致磷酸分子的扩散作用加强,从而加速磷酸分子与MgO材料发生反应,达到腐蚀的作用.

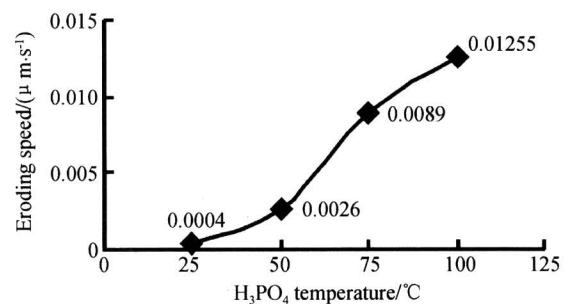


图5 相同浓度磷酸在不同温度下对MgO横向腐蚀速率的影响

Fig. 5 Transverse eroding speed of MgO in H₃PO₄ under the same concentration and different temperature

2.3 不同温度以及不同浓度磷酸对MgO纵向腐蚀速率的影响

实验过程:准备若干镀有MgO膜层的样片用

UV-2000 型椭偏仪测量膜厚 d_1 . 选用电热板温度分别为 25℃、50℃、75℃ 和 100℃, 磷酸溶液浓度分别为 25%、50%、75% 和 100%. 然后进行了交叉实验, 分别腐蚀 5s, 再用 UV-2000 型椭偏仪测量膜厚 d_2 . 根据两个厚度的差值就可算出 MgO 膜层的纵向腐蚀速率.

图 6 是不同温度和不同浓度的磷酸溶液对 MgO 纵向腐蚀速率的影响情况. 从图 6 可以看出, 在磷酸浓度相同时, 随着温度的升高, 磷酸溶液对 MgO 膜层的纵向腐蚀速率增加, 特别是当温度上升到 100℃ 时, 其纵向腐蚀速率增加了 5 倍左右. 导致这种结果的原因与前面介绍的相同浓度磷酸在不同温度下对 MgO 膜层横向腐蚀速率的影响的原因是一样的, 在此不再重述. 从图 6 还可以看出, 磷酸溶液温度不变时, 随着溶液浓度的增加, MgO 膜层的横向腐蚀速率在磷酸溶液浓度为 50% 时有一个极值. 也就是说, 当磷酸溶液温度一定时, 磷酸溶液腐蚀 MgO 纵向腐蚀速率在磷酸浓度低于 50% 时, 随着磷酸溶液浓度的增加而增加, 当磷酸浓度超过 50% 时, 随着磷酸溶液浓度的增加而降低. 可见, 磷酸溶液对 MgO 膜层的纵向和横向腐蚀速率与磷酸溶液浓度的关系是不同的. 造成这种结果的主要原因是纵向腐蚀时, 表面尺寸是比较大的, 在磷酸溶液浓度不是很大的情况下, 不存在对磷酸分子的阻碍作用, 可以使 MgO 膜层得到充分的腐蚀. 所以在这种情况下, 磷酸溶液浓度越低, 到达 MgO 膜层表面的磷酸分子就越少, 从而导致 MgO 膜层的纵向腐蚀速率下降. 而当磷酸溶液浓度超过此值后, 磷酸溶液的粘稠性、流动性和扩散作用随着溶液浓度的增加而下降, 从而导致分子很难与 MgO 发生反应, 达到腐蚀的作用.

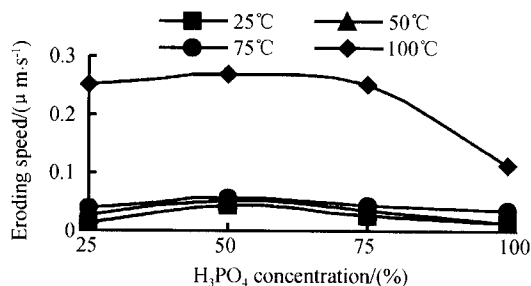


图 6 不同温度和不同浓度的磷酸溶液对 MgO 纵向腐蚀速率的影响

Fig. 6 Vertical eroding speed of MgO in H_3PO_4 under the different concentration and different temperature

2.4 磷酸腐蚀 MgO 横向腐蚀速率与纵向腐蚀速率比较

在制作 MgO 图形时, 希望 MgO 膜层的纵向腐蚀速率大, 而横向腐蚀速率小, 从而减小所作图形的

尺寸误差. 故在此提出了一个纵横腐蚀速率比, 即横向腐蚀速率与纵向腐蚀速率的比值. 该值越小, 在制作图形时所对应的实验参量越好. 表 1 是根据前面实验得到的数据进行处理后, 磷酸为 75℃ 时不同浓度下得到的纵横腐蚀速率比.

表 1 磷酸为 75℃ 时不同浓度下的纵横腐蚀速率比

H_3PO_4 concentration	vertical eroding speed/ ($\mu m \cdot s^{-1}$)	transverse eroding speed/ ($\mu m \cdot s^{-1}$)	Ratio of vertical/transverse eroding speed
25%	0.03752	0.00137	0.3651385
50%	0.05572	0.0089	0.1597272
75%	0.04166	0.0056	0.1344215
100%	0.03558	0.0021	0.590219

从表 1 中可以得到, 制作图形时较好的实验参量为磷酸溶液浓度为 100%, 而磷酸溶液温度应根据所需要的腐蚀速率来定.

而在 MgO 当作牺牲层材料时, 希望 MgO 膜层的纵向腐蚀速率和横向腐蚀速率都大, 所以根据前面得到的实验数据可知, 最佳实验参量为磷酸溶液浓度为 50%, 而磷酸溶液温度越高越好, 但由于腐蚀速率过快, 可能回导致悬空结构的破坏, 所以应根据具体情况而定.

3 结论

为了在微细加工中更好地控制腐蚀时间从而得到较好的图形质量, 本文通过采用磷酸溶液对 MgO 膜层腐蚀速率的研究, 得到了以下结论:

- 1) 磷酸在腐蚀 MgO 膜层过程中, 在磷酸溶液温度一定的条件下, 随着磷酸溶液浓度的增加, 磷酸腐蚀 MgO 膜层的横向腐蚀速率降低;
- 2) 磷酸在腐蚀 MgO 膜层过程中, 在磷酸溶液浓度一定的条件下, 随着磷酸溶液温度的上升, 磷酸腐蚀 MgO 膜层的横向腐蚀速率升高;
- 3) 在磷酸浓度相同时, 随着温度的升高, 磷酸溶液对 MgO 膜层的纵向腐蚀速率增加;
- 4) 当磷酸溶液温度不变时, 随着溶液浓度的增加, MgO 膜层的横向腐蚀速率在磷酸溶液浓度为 50% 时有一个极值. 也就是说, 当磷酸溶液温度一定时, 磷酸溶液腐蚀 MgO 纵向腐蚀速率在磷酸浓度低于 50% 时, 随着磷酸溶液浓度的增加而增加, 当磷酸浓度超过 50% 时, 随着磷酸溶液浓度的增加而降低;
- 5) 当 MgO 用于制作图形时, 磷酸溶液浓度为 100%, 而磷酸溶液温度应根据所需要的腐蚀速率来定;
- 6) 当 MgO 当作牺牲层材料时, 磷酸溶液浓度为 50%, 而磷酸溶液温度应根据具体情况而定.

参考文献

- 1 Eriksson P, Andersson J Y, Stemme G. Thermal characterization of surface micromachined silicon nitride

- membrances for thermal infrared detectors. *IEEE J MEMS*, 1997, **6**(1): 55~61
- 2 Thomas D J, Song Y P, Powell K. A practical PZT dry etching process that increases the top electrode contact reliability in pyroelectric detector arrays' by using a MORI high density plasma system. *Proc IEEE SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conf*, 2001, 81~83
- 3 Gray J E, Butler Z C, Butler D P. MgO sacrificial layer for micromachining uncooled Y-Ba-Cu-O IR microbolometers on Si₃N₄ Bridges. *IEEE J MEMS*, 1999, **8**(2): 192~199
- 4 张新宇,易新建,赵兴荣,等. 石英微透镜阵列的制作研究. *光子学报*, 1997, **26**(8):710~714
Zhang X Y, Yi X J, Zhao X R, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 1997, **26**(8):710~714
- 5 董小春,杜春雷. 负性光刻胶刻蚀工艺研究. *光子学报*, 2003, **32**(12):1422~1425
Dong X C, Du C L. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12): 1422~1425
- 6 Francombe M H. *Handbook of Thin Film Devices*, Vol. 5, *Ferroelectric Film Devices*, Newyork: Academic Press, 2000

Study on Eroding Speed of MgO films

Cai Changlong, Liu Huan, Ma Weihong, Liu Weiguo

Micro-optoelectrical System Laboratory, Technological University, Xi'an 710032

Received date: 2005-07-11

Abstract In this paper, the wetting eroding properties of MgO films, used as sacrificial layer materials, was researched in H₃PO₄ solution, including the transverse eroding speed and vertical eroding speed. The relationships between the eroding speed of MgO films in H₃PO₄ solution and the temperature and concentration of H₃PO₄ solution were obtained, and the better technical parameters were obtained for the manufacturing of the MgO films graphs and the holding structure in which MgO is used as sacrificial layer materials.

Keywords MgO films; Sacrificial layer technology; Eroding speed



Cai Changlong was born in 1972 in Chongqing, China. He received his B. S. and M. S. degree in 1996 and 1999, respectively, in School of Photoelectrical Engineering, Xi'an Institute of Tehnology. He obtained the Ph. D. in School of Electric Engineering in 2003, Xi'an Jiaotong University. Since 1999, he has been working in shool of photoelectrical engineering, Xi'an Institute of Tehnology. His research fields include plasma, vacuum arc, films deposition, and photoelectrical micro system.