

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

單晶濕蝕刻理論研究與實驗驗證(II)

Theoretic Development of Wet Etching and Experimental Verification(II)

計劃編號：NSC-90-2212-E-002-159

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

主持人：張家歐 國立台灣大學應用力學研究所

共同主持人：張簡文添 輔英科技大學資訊管理系

中文摘要

已知晶體形狀並以 $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ 與 $\mathbf{v} = -v(\mathbf{x})\mathbf{n}$ 代表邊界點 \mathbf{x} 的單位法線向量及移動速度，法蘭克理論為邊界點沿直線的特徵線移動，若以 $\mathbf{n}(\mathbf{x})/v(\mathbf{x})$ 定義為緩慢曲線，則此特徵線平行於緩慢曲線的法線，當蝕刻速率未知時，緩慢曲線與特徵線的方向就無法決定。法蘭克理論並未找出沿此特徵線等速移動的速度值是多少，因此應用度量蝕刻速率，也無法定量地決定蝕刻晶體的外形。本論文導出此速度的數學方程式，同時將微觀與巨觀的參數、變數相連結，在無蝕刻速率圖下並標定出特徵線的方向，如此可應用度量蝕刻速率與定量決定晶體在蝕刻(或成長)過程中任意時刻的形狀，這是1958年法蘭克理論推出後四十年來的一大突破。

關鍵字：階梯流量，運動波理論，蝕刻速率。

Abstract

Given the crystal shape with $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ being the unit normal vector of the boundary point \mathbf{x} and the corresponding etching rate $\mathbf{v} = -v(\mathbf{x})\mathbf{n}$, Frank's theorem states that the boundary surface moves along the straight line (or characteristics) which is parallel to the normal of the slowness curve defined by $\mathbf{n}(\mathbf{x})/v(\mathbf{x})$. When the etching rate is unknown, both the slowness curve and the characteristics can not be determined at that time. Frank's theorem didn't find out the constant speed along this characteristics, the etched crystal shape, therefore, can not be determined quantitatively by using the

slowness curve in which the etching rate diagram is needed. In this paper we derive the equation in explicit form for the speed of the moving surface along the characteristics. By linking the microscopic parameters (in atomic size) and variables to the macroscopic ones, we can orient the characteristic lines in the absence of the etching-rate diagram, furthermore, by our developed theory in accordance with simple experimental measurement we can find out the etching rates of the lattice planes, which enable us to determine the

crystal shape at any instant during etching. This work seems to be a great advance in the past forty years since Frank theorem was established in 1958.

Key words: step flux, kinematic wave theory, etching rate.

前言

若以原子尺度下之微觀尺度來觀看晶體表面(二維空間)，晶體的表面呈現階梯形狀如圖1所示。晶體表面在 z 方向上並沒有階梯的變化量，可將晶體表面的曲線形狀簡化成由不同長度的階梯組合而成。圖2為一般狀況下之晶體表面曲線，從圖中可看到兩種曲線，一種是巨觀尺度下晶體表面形狀，為連續曲線(如圖中虛線所示)；另一種則是微觀尺度下晶體的表面形狀，為連續階梯形狀(如圖中實線所示)。圖3為實際以隧穿式電流顯微鏡(STM)拍攝而得到的晶體表面階梯輪廓[15]。令 k 為階梯密度(step density)，即單位長度下的階梯數，在微觀尺度下， k 不是位置的連續函

數；若以巨觀尺度來估計 k ，則此時的 k 就是一個表示位置的連續函數。

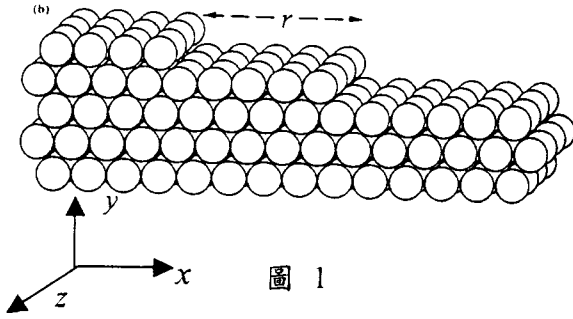


圖 1



圖 2

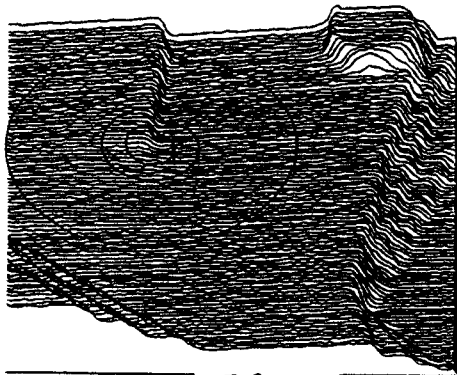


圖 3

法蘭克理論[1-3]

單晶體的在蝕刻或磊晶過程中，其表面是由連續階梯組成的如圖 4 所示，定義單位階梯高度為 h 、階梯移動速度為 \bar{v} 、階梯密度為 k ，表示在某一特定點之鄰域單位長度的階梯數目。階梯流量為 q ，表示在單位時間內，通過邊界上某一特定點的階梯數目或階梯密度。若階梯的移動僅與其鄰近周圍的束縛能有關，亦既，階梯之移動速度是階梯密度的函數，因此

$$hk = \text{單晶體之表面斜率} = \partial y / \partial x \quad (1)$$

$$hq = \text{參考面之垂直蝕刻速率} = -\partial y / \partial t \quad (2)$$

因 q 為值恆為正值，因此當 h 為正值時， $\partial y / \partial t < 0$ 表示晶體為蝕刻過程，當 h 為負值時， $\partial y / \partial t > 0$ 表示晶體為成長過程，故此理論可同時適用於晶體蝕刻或成長的過程。上述方程式已經作如下基本假設：

$$q = q(k) \quad (3)$$

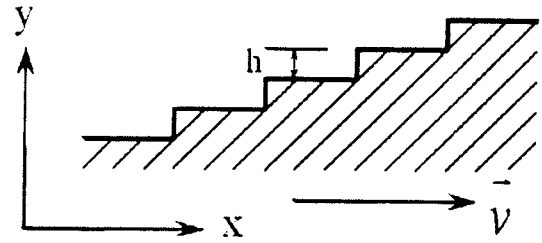


圖 4. 單晶體的表面上的階梯示意圖。

運動波動方程式

依階梯數守恆原理，在微小面積內，單位時間的階梯數生成量等於流出微小面積的階梯數之淨流量，因此獲得連續方程式

$$\frac{\partial k(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial q(k(x,t))}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

使用鏈鎖律可獲得

$$c(k) \frac{\partial k}{\partial x} + \frac{\partial k}{\partial t} = 0 \quad c(k) = \frac{dq}{dk} \quad (5)$$

在 (t, x, k) 空間裡，方程式(5)的特徵曲線 C 為

$$\frac{dx}{c(k)} = \frac{dt}{1} = \frac{dk}{0} \quad (6)$$

在 (t, x, y) 空間裡，晶體輪廓 $y(x)$ 隨時間 t 變化序列，定義為曲面 $y(x, t)$ ，現在將證明在曲面 $y(x, t)$ 上的特徵曲線 C 投影在 (x, y) 平面上是一條直線，在 (x, t) 平面上的軌跡 C' 可表示成 $t = t(x)$ ，因此

$$\left. \frac{dy(x,t)}{dx} \right|_C = \frac{dy(x, t(x))}{dx} = \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial t} \frac{dt}{dx} = h \left(k - \frac{q}{c} \right) \quad (7)$$

上式中已經使用方程式(1)、(2)與(6)，從方程式(7)可知 dy/dx 在軌跡 C' 是常數，其物理意義是晶體的輪廓是曲面，沿特徵曲線的方向，其軌跡是一直線。

緩慢曲線

雖然晶體輪廓曲面上的一點沿特徵曲線移動是一條直線，從方程式(7)可知，這軌跡的斜率是是使用微觀的參數 h 與微觀的變數 k, q 。而在實驗上，是採用巨觀觀點觀測晶體輪廓的運動，無法得知 h, k 與 q 值，因此可知，方程式(7)是無法運用，不確實的。法蘭克定義緩慢曲線(Slowness

curves), 晶體的輪廓的上點的法線向量 \vec{n} 除以那點的移動速率 $v(x)$ 。如此此點特徵曲線將平行此點緩慢曲線的法線方向, 其證明如下, 晶體的曲面在 (x, y, t) 空間裡, 可用如下方程式表示

$\Phi(x, y, t) = y - y(x, t) = 0$ 。在 (x, y) 空間裡, 晶體曲面向外的法向量(亦既, 曲面 $y(x, t)$ 投影在 (x, y) 平面上)是

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla\Phi}{|\nabla\Phi|} = -\frac{\partial y}{\partial x} \mathbf{i} + \mathbf{j} / \sqrt{1 + (\partial y / \partial x)^2} = \frac{-h\mathbf{k}i + \mathbf{j}}{\sqrt{1 + h^2k^2}} \quad (8)$$

蝕刻速度測量是在垂直巨觀曲面方向, 從方程式(2)以定義蝕刻速率, 因此 y 等於常數的平面的蝕刻速率 v_n , 參考圖 5, 則蝕刻速率 $v_n = (-h\mathbf{q}\mathbf{j}) \cdot \mathbf{n}_i$, 如此

$$v_n = hq / \sqrt{1 + (hk)^2} \quad (9)$$

定義向量 \mathbf{d} 是法向量 \mathbf{n} 除以 y 等於常數的平面的蝕刻速率 v_n , 則

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{n}_i}{v_n} = \frac{\sqrt{1 + h^2k^2}}{hq} \left(\frac{h\mathbf{k}i - \mathbf{j}}{\sqrt{1 + h^2k^2}} \right) = \frac{h\mathbf{k}i - \mathbf{j}}{hq} \quad (10)$$

定義向量 \mathbf{e} 是與向量 \mathbf{d} 之極座表圖之切向量, 則

$$\mathbf{e} = \frac{d\mathbf{d}}{dk} = \frac{qh\mathbf{i} - (h\mathbf{k}i - \mathbf{j})(dq/dk)}{hq^2} \quad (11)$$

將方程式(5)代入上式, 則上式可寫成如下

$$\mathbf{e} = \frac{-c}{hq^2} \left\{ h \left(k - \frac{q}{c} \right) \mathbf{i} - \mathbf{j} \right\} \quad (12)$$

從方程式(6)可知, 特徵曲線軌跡方向是

$$\mathbf{F} = \mathbf{i} + h \left(k - q/c \right) \mathbf{j} \quad (13)$$

比較方程式(12)(13), 很清楚知道向量 \mathbf{e} 與 \mathbf{F} 是正交。從這法朗克理論可知, 質點沿特徵曲線方線移動時是直線且等速, 但是特徵曲線的軌跡向量方程式(13)是用微觀變數表示, 而微觀變數是無法取得, 因此, 法朗克使用緩慢曲線來輔助特徵曲線。但是, 緩慢曲線圖必須知道晶體輪廓曲面所有晶格面的蝕刻速率前提下, 才能能夠知道。蝕刻速率(成長速率)是每個人想從實驗上得到的, 蝕刻速率(成長速率)不知道, 那緩慢曲線圖也就不曉得, 所以特徵曲線的方向也無法知道, 這是法朗克理論的限制。法朗克理論有幾個重要切失: (1) 特徵曲線的軌跡向量方程式(13)是用微觀

變數表示, 不是使用巨觀變數表示, (2) 特徵曲線上的質點運動的速率的大小, 沒有推導出來, (3) 特徵曲線上的質點運動的速率與蝕刻速率(成長速率)之間的關係式, 沒有推導出來, 這些都是法朗克理論沒有辦法應用在實驗上求蝕刻速率或成長速率的原因所在。而我們的工作就是解決上列的問題, 也就是(1)推導出特徵曲線上的質點運動的速率的大小, (2)推導出特徵曲線上的質點運動的速率與蝕刻速率(成長速率)之間的關係式, (3)實驗上特徵曲線方向的標定(巨觀上的特徵曲線方向的標定)。

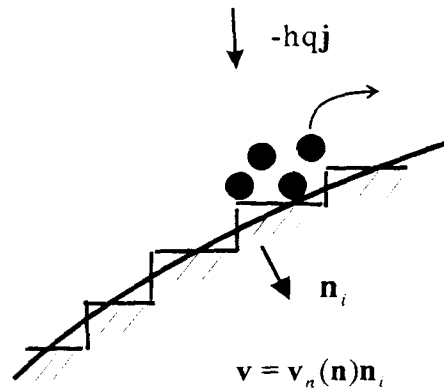


圖 5. 晶體曲面的法向量的蝕刻速率與 y 等於常數平面的蝕刻速率之比較示意圖。

使用微觀變數表示特徵曲線上晶體曲面的移動速度

重寫方程式(1), 如此 $k = \partial y / h \partial x$, 很清楚知道, 階梯密度僅與晶體曲面 $y = y(x(t), t)$ 的斜率有關。

方程式(12), 曲面的法線方向蝕刻速率可以用曲面的斜率來表示, 如此

$$v_n = \frac{hq}{\sqrt{1 + (\partial y / \partial x)^2}} = v_n(\partial y / \partial x) \quad (14)$$

晶體曲面 $y = y(x(t), t)$ 上一點 P , P 點沿特徵曲線軌跡 Γ 移動(參考圖 6)到 Q 點, 而 Γ 是曲面 $y = y(x, t)$ 沿軌跡 C 時投影在 (x, y) 平面上的軌跡。沿特徵曲線軌跡 Γ 移動速度是 $\dot{\mathbf{r}} = \dot{x}\mathbf{i} + \dot{y}\mathbf{j}$, 而 \dot{y} 的值如下所示

$$\left. \frac{dy(x, t)}{dt} \right|_{\Gamma} = -hq + hkc \quad (15)$$

則沿特徵曲線軌跡 Γ 移動速度是

$$\tau = |\dot{r}| = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2} = \sqrt{c^2 + (-hq + hkc)^2} \quad (16)$$

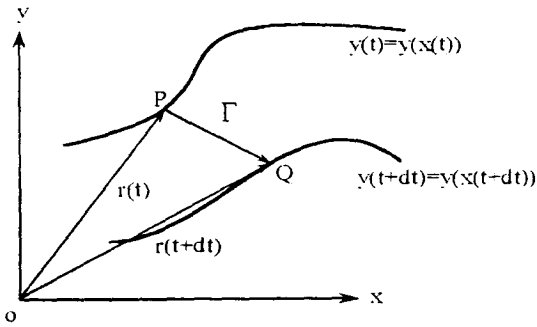


圖 6 晶體曲面上的點沿特徵曲線軌跡 Γ 移動之情形。

在特徵曲線 Γ 上，階梯密度函數 k 是常數，所以階梯流量 $q(k)$ 與運動波動速度 $c(k)$ 是常數，因此晶體曲面沿特徵曲線 Γ 方向移動時是等速運動。但是速度 τ 是微觀參數 h 與微觀變數 k 和 q ，量測這幾個數值是非常困難，如此方程式(16)很難應用在計算特徵曲線 Γ 的速度或任意時間內移動距離。因此，接下工作是將方程式(16)的微觀參數與變數轉換為巨觀的變數或參數。

使用巨觀變數表示特徵曲線上晶體曲面的移動速度

沿特徵曲線軌跡 Γ 移動時，階梯密度函數 k 是常數，從方程式(8)可知，晶體曲面的法向量 \mathbf{n} 僅與 k 有關。因此，晶體曲面上的一點 P 沿特徵曲線軌跡 Γ 移動時，任意時刻的法向量方向，是維持不變(參考圖 7)。所以，特徵曲線標定方法是先找通過起始面 P 點的切向量，第二步驟是劃一直線平行 P 點之切向量，相切於在時間 t 時的曲面設為 Q ，連接 PQ 兩點，則 \overline{PQ} 射線就是特徵曲線。假若曲面一點是沿路徑 Σ 移動(法向量)，則我們無法知道移動速度與法向量是否維持不變。現在將微觀參數 h 與變數 k 與反映在晶體曲面 $y = f(x)$ ，法方向的蝕刻速率 v_n 與法方向的蝕刻速率 v_n 對晶體曲面 $y = f(x)$ 的改變率上。若晶體起始面是 Π ，而 Π 是 $y_0(x_0) = f(x_0)$ ，在 Π 上的階梯密度為

$$hk(x_0) = \partial y(x_0) / \partial x_0 = \partial f(x_0) / \partial x_0 = f'(x_0)$$

因為在特徵曲線軌跡 Γ 上，階梯密度是常數，所以階梯密度是

$$hk(x, t)|_{\Gamma} = f'(x_0) \quad (17)$$

方程式(9)階梯流量可以改寫成如下

$$q = v_n \sqrt{1 + (f'(x_0))^2} / h. \quad (18)$$

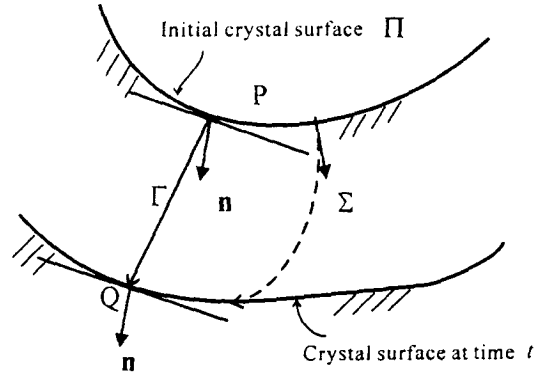


圖 7 晶體曲面上的點沿特徵曲線 Γ 移動時是直線等速運動。

特徵曲線軌跡 Γ 的速度與斜率可從方程式(6)和(16)計算而獲得，但是必須先求運動波動速度 $c(k)$ 。對方程式(9)沿初使曲面 Π 對 k 取微分，則

$$\left. \frac{dv_n}{dk} \right|_{\Pi} = h \left\{ \frac{\sqrt{1 + (hk)^2} \frac{dq}{dk} - q \frac{h^2 k}{\sqrt{1 + (hk)^2}}}{(1 + (hk)^2)} \right\}_{\Pi} \quad (19)$$

方程式(1)、(5)與(19)代入方程式(19)，因此方程式變成

$$h \frac{dv_n}{df'} = h \left\{ \frac{c(k)}{\sqrt{1 + (f')^2}} - \frac{qhf'}{(1 + (f')^2)^{3/2}} \right\} \quad (20)$$

如此，運動波動速度 $c(k)$ 可以用巨觀變數表示

$$c(k) = \sqrt{1 + (f')^2} \frac{dv_n}{df'} + \frac{v_n f'}{\sqrt{1 + (f')^2}} \quad (21)$$

方程式(21)代入方程式(6)可獲得軌跡 Γ 的斜率

$$\frac{dy}{dx} = f'(x_0) - \frac{(1 + (f')^2) v_n}{(1 + (f')^2) \frac{dv_n}{df'} + v_n f'} \quad (22)$$

方程式(18)與(21)代入方程式(16)，可獲得沿軌跡

Γ 的速率

$$\begin{aligned} \tau &= \sqrt{c^2 + \left(-v_n \sqrt{1+(f')^2} + f'c\right)^2} \\ &= \left\{ \left[\sqrt{1+(f')^2} \frac{dv_n}{df'} + \frac{v_n f'}{\sqrt{1+(f')^2}} \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. \left[-v_n \sqrt{1+(f')^2} + f' \left(\sqrt{1+(f')^2} \frac{dv_n}{df'} + \frac{v_n f'}{\sqrt{1+(f')^2}} \right) \right]^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (23)$$

晶格面的蝕刻速率

這節將解決蝕刻速率問題，要求晶體初使面 Π 與蝕刻後輪廓曲線是一階導數為連續函數，如上節所述，先找出 P 點的特徵曲線。沿特徵曲線 Γ 移動時，其晶體曲面的法向量是維持不變的，從方程式(27)知，沿特徵曲線 Γ 移動速率 τ 含有二個未知數 v_n 與 dv_n/df' ，因此需要兩個代數方程式來求 v_n 與 dv_n/df' 兩個未知數。首先量測 PQ 兩點之間的距離，沿特徵曲線 Γ 移動速率 τ 就可計算

$$\tau(\mathbf{n}) = |\overline{PQ}|/T \quad (24)$$

其中 T 是 P 點到 Q 所需的時間。方程式(23)的 τ 被方程式(24)所取代後為第一條代數方程式，而特徵曲線 Γ 的斜率可以使用如下量測得到

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y(Q) - y(P)}{x(Q) - x(P)} = S \quad (25)$$

將方程式(25)代入方程式(22)，得到第二條代數方程式

$$S = f'(x_0) - \frac{(1+(f')^2)v_n}{(1+(f')^2)\frac{dv_n}{df'} + v_n f'} \quad (26)$$

解方程式(23)與(26)兩條代數方程式，可獲得晶格面 (h, k, l) 的蝕刻速率 $v_n(\mathbf{n})$ 與蝕刻速率導數 dv_n/df' 。從方程式(26)是線性，所以可以如此表示 $dv_n/df' = dv_n/df'(v_n)$ 並將代入方程式(23)，可獲得如 $ax^2 + bx + c = 0$ 的一元二次代數方程式，其中 $x = v_n$ 。

實驗結果

用(100)矽晶圓，使用 LPCVD 長 $1\mu\text{m}$ 的低應力氮化矽(low stress nitride)當作抵擋層，在使用反應離

子蝕刻方法(RIE)蝕刻不要氮化矽，製作長方形圖案如圖 8 所示，使用 HNA(HF:HNO₃:CH₃COOH =2:7:1)蝕刻溶液蝕刻十分鐘當作起始面 Π 如圖 9 所示，使用同樣蝕刻溶液續繼蝕刻，蝕刻過程有劇烈攪拌，蝕刻十分鐘後，試片再經切割、夾層、研磨、拍照。繼續再使用同樣蝕刻溶液續繼蝕刻，蝕刻過程輕微攪拌、蝕刻二十分鐘後，試片再經切割、夾層、研磨、拍照。同樣地方式、蝕刻二十分鐘後，但蝕刻過程中度攪拌，不同攪拌程度會有不同蝕刻速率，會蝕刻出不同的形狀輪廓。將四組圖片經影樣處理軟體合併在一起後，在 15°、30°、45°、60°、75°、90°(逆時鐘方向)位置找特徵曲線向量與法向量，參照圖 10，因篇幅限制本文僅提供 15°與 45°位置數據。從這些數據中我們得到特徵曲線幾乎是一直線，而法向量觀點量測，法向量隨時間改變。如前述所言，沿特徵曲線移動時，晶體曲面的法向量是維持不變，或者說沿特徵曲線移動時，晶格面是不會改變的，而沿晶體曲面的法向量移動時，法向量隨時間改變，或者說晶體曲面的法向量移動時，晶格面隨時間改變，亦既蝕刻前與蝕刻後的晶格面是不相同的。因此不能從法向量來量測蝕刻速率或成長速率。

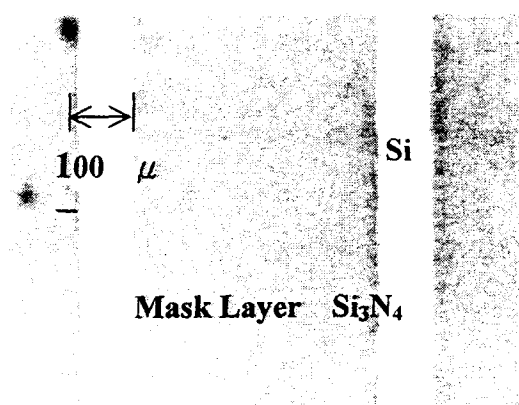


圖 8 蝕刻前之凹槽

結論

單晶體的蝕刻理論裡，法朗克理論是非常有用的，處理非平衡熱力學的蝕刻，法朗克理論是經得起檢驗的，但是法朗克理論是不完整的，(1)無法求出沿特徵曲線移動的速率，因此無法求出蝕刻速率。(2)實驗上無法標定出特徵曲線的方向，

因為法朗克理論需要知道蝕刻速率圖後，才能標定出特徵曲線的方向。本文研究，在理論方面補充法朗克理論不足的地方，在實驗上可直接標定出特徵曲線，並可求出晶體蝕刻(成長)後的形狀，更重要是可以求出蝕刻速率(或成長速率)。實驗上也證明標定特徵曲線的方向的方法是正確的，且可計算沿特徵曲線移動的速率。實驗上，本文尚未完成出沿特徵曲線移動是等速率的，這是美中不足的地方。

致謝

感謝國科會支持本文計畫研究，計畫編號是 NSC 90-2212-E-002-159，同時感謝華梵大學機電工程研究所精密加工實驗室提供的晶圓切割機，三朋儀器公司提供的研磨拋光機與交通大學半導體中心工作人員協助幫忙。

參考文獻

1. Frank, F. C., "Growth and Perfection crystals,"

John Wiley and Sons, New York, 1958, 411-419.

2. [8] Chernov, A. A., Modern Crystallography III, Springer-Verlag, 1984.

3. Markov, I. V., Crystal Growth for Beginners, World Scientific, 1994.

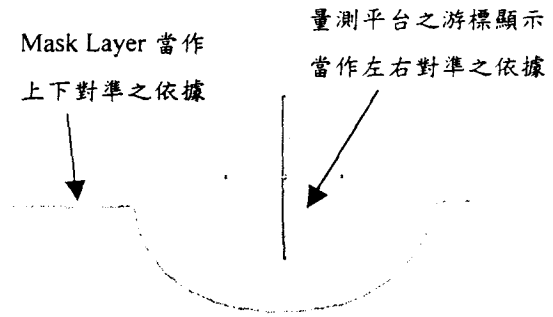
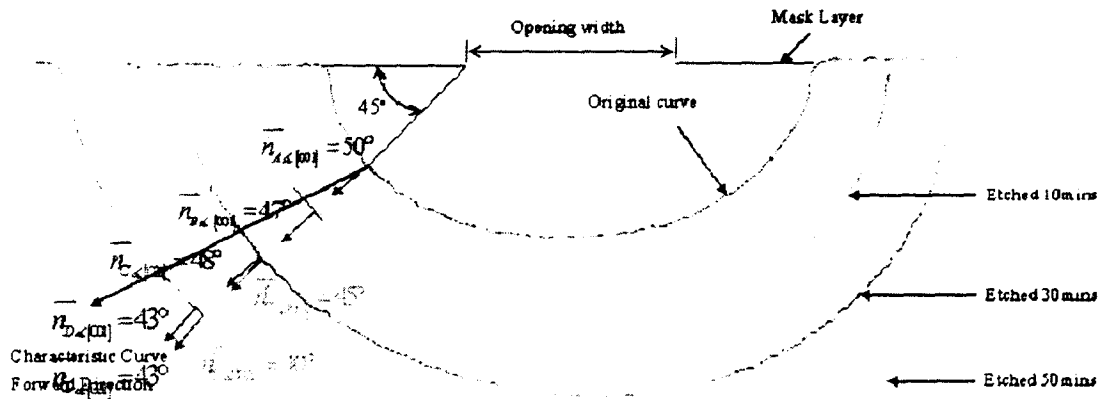


圖 9. 初始二維連續曲面



Date: 91-06-20 Angle: 45°
 Etchant: HF:HNO₃:CH₃COOH=2:7:1
 Opening width: 100 μm
 With Stirrer

圖 15. 蝕刻前進方向以特徵曲線與晶格面法線方向前進之差異圖(45°)