

利用原子力顯微鏡微影術作奈米蝕刻加工可行性評估之研究

黃韋強¹、于劍平²、陳毅謙¹、柏立文¹

¹崑山科技大學機械工程系(所)研究生

²崑山科技大學機械工程系(所)副教授

摘要

近因微奈米科技的快速發展，微結構加工尺度之要求已達到數十奈米的等級，致使傳統半導體微影加工面臨到加工線寬無法再降低及良率無法提升的瓶頸，然而原子力顯微鏡顯微術卻非常適合做奈米加工，同時可省去半導體製程製作光罩的步驟。

傳統的奈米陽極氧化加工製程，一般都是使用原子力顯微鏡微影術，將探針電極加偏壓後藉表面水橋產生電化學作用，於是在矽晶片上成長出所需要的氧化層，接著選擇性蝕刻矽晶圓之後，再去掉原先氧化層，矽晶圓表面即可獲得所要之成品圖案。有鑑於此，本研究是採用類似奈米陽極氧化加工的方式，直接對矽晶圓做奈米蝕刻加工，奈米氧化加工是將探針接負偏壓，試片接正偏壓，而本文實驗是將探針接正偏壓，試片接負偏壓，針對三個控制因子各選出四組參數，掃描速度(0.1 $\mu\text{m/s}$ 、0.3 $\mu\text{m/s}$ 、0.5 $\mu\text{m/s}$ 、0.7 $\mu\text{m/s}$)、脈寬時間(3 ms、5 ms、7 ms、9 ms)、偏壓(-3V、-5V、-7V、-9 V)，來研究參數對蝕刻影響的情形，並對此一奈米蝕刻加工工作可行性評估。

根據本文實驗結果顯示：改變掃描速度對於蝕刻的深寬比以及溝槽形貌影響最大，當掃描速度($\mu\text{m/s}$)逐漸增長時，蝕刻溝槽開口端與底部的長度比值會愈趨近於1:1；而改變脈寬時間(ms)則對於蝕刻深度影響較小，因此當脈寬時間改變時，溝槽深度幾乎不變，僅會在某個區域範圍內跳動；而改變偏壓(V)則是對於溝槽深度影響最大，偏壓愈大所形成的溝槽也愈深，反之偏壓愈小所形成的溝槽也愈淺，但是由實驗結果顯示偏壓加大對溝槽深度的影響是非線性，這主要是因為表面氧化層的影響。因此，若能控制蝕刻加工參數及增加蝕刻深度之穩定度，利用原子力顯微鏡顯微術作奈米蝕刻加工是可行的。

關鍵字：奈米蝕刻加工，原子力顯微鏡微影術，偏壓，脈寬時間，掃描速度。

1. 前言

隨著科技的進步，人類對於微小元件的需求，已逐漸進入奈米領域，因此世界各國均將奈米技術列為重點研發的領域，我國也將奈米技術列為國家型研究計畫，期望能夠將傳統技術以及奈米技術相結合以提高產業的附加價值，電子產品逐漸走向高性能、高頻率、高速度以及輕薄化，因此國內半導體產業也積極的將奈米技術應用在積體電路技術的改良上，藉由奈米技術以製作出奈米級的微結構元件，積體電路是藉

由微影，蝕刻等方式將許多元件製作在同一個半導體晶片上，隨著積體電路的尺寸不段的縮小，內部電路密度也越大，然而隨著線寬至奈米等級，新製程與新技術的開發也極為迫切，而原子力顯微鏡顯微術可以將線寬縮至幾奈米寬度，有效發展更微小的電晶體。

原子力顯微鏡顯微術(Atomic Force Microscopy, AFM)是目前應用廣泛的奈米表面分析技術，不過除了檢測之作用外，也可控制 AFM 探針與樣品間的交互作用，使樣品表面性質發生改變或進行加工，這也就是 AFM 家族 (AFM family) 所具備之功能。目前廣泛的研究成果，包括：(1) 以接觸力製作奈米金屬結構[1]；(2) 以電場氧化製作奈米氧化物結構，及應用於奈米碳管選擇區域成長；(3) 以電場極化鐵電薄膜製作奈米尺度極化區；(4) 以電場產生場發射電流於電子阻劑上製作奈米結構[2]；(5) 固定蛋白質做為細胞排列的導向等[3]。一般利用原子力顯微鏡微影術製作奈米尺度的電子元件已廣泛被接受，其可輕易的在材料表面，製造出氧化結構、圖樣及形狀。另一方面，原子力顯微鏡微影術可節省半導體製程製作光罩的時間與成本，可直接在矽晶圓上長出所需形狀的氧化層[4]，但是加工後必須再經過特定的加工製程進行蝕刻，之後再去掉氧化層才可得到所需之奈米級元件，此一步驟不僅耗費相當的時間也耗費了一定的成本。

因此，本文研究探討原子力顯微鏡顯微術直接於矽晶片表面產生奈米蝕刻加工的可行性，同時研究參數對蝕刻寬度及深度之影響程度，討論其穩定性與實用性。本文實驗對探針以及矽晶片分別施加一偏壓(探針接正偏壓，試片接負偏壓)，使得奈米探針可直接於矽晶片表面，由外向內產生蝕刻加工的現象，如此減少了傳統必須先製作氧化層再進行蝕刻的步驟，因此減少時間與成本，可大幅度提升製程的便利性與產品之競爭力。

2. 實驗方法與步驟

本研究是利用原子力顯微鏡微影術，採用電化學法的方式，蝕刻(100) n-type 矽晶圓表面製作微奈米溝槽，如圖一所示之加工示意圖。主要加工方式是對探針施加正偏壓，矽晶片施加負偏壓，使用電化學的效應使得矽晶片與探針接觸的區域材料移除，大多數利用原子力顯微鏡微影術進行蝕刻加工的相關文獻中，若利用電化學的方式時，都會將矽晶圓浸泡在氫氟酸、氟化氫等電解液溶液中[5, 6, 7]來進行加工。而本文實驗是直接將試件施加負偏壓，並無浸泡在電化學液

中。當在使用 AFM 對矽晶片施加電壓時，在矽與電解液介面間的電流由於離子(電解質中活性離子)的充放電，以及藉由特殊的氧化還原反應來達成能量的轉換所致，將會在一特定電壓下，引起特定的介面氧化還原反應。因此在矽晶片外加陽極電位，將會使得矽晶片受到蝕刻，蝕刻的形貌隨施加電壓條件不同而有極大的差異，且由過去文獻中可得知影響的主要相關參數有蝕刻液濃度、種類、溫度、矽晶片的型式及摻雜濃度、反應時間、照光強度等等。本實驗則是利用矽晶圓的表面水膜進行奈米蝕刻加工，藉由改變掃描速度、偏壓大小及脈寬掃描時間等加工參數，探討利用 AFM 作奈米蝕刻加工之可行性分析。

其實驗步驟流程如圖二所示，首先將實驗試片備製完成，之後使用超音波震盪儀及去離子水清洗試片表面，吹乾後使用橢圓偏光儀，量測表面氧化層厚度，所選用的試片為電阻值為 4500 Ω -cm，厚度 1mm 的(100) n-type 矽晶片，做為電化學蝕刻製作矩形溝槽結構之基材矽晶片材料，接著決定所要分析之製程參數，並設計加工路徑以及圖形，將欲加工的圖形以及路徑匯入儀器，最後接著安裝 AFM 探針以及做儀器細部微調，並且預掃一次試件表面之後，選取較為平整之區塊，即可開始進行加工實驗，最後再依據實驗所得到結果進行分析。

本實驗使用之儀器為 M-2000U 型橢圓偏光儀量測氧化層厚度，用以探討氧化層對於實驗結果的影響；而使用 CSPM-4000 型式的掃描探針式顯微鏡進行奈米蝕刻加工的過程，主要是在探針外施加偏壓以及設定相關加工參數，即可進行奈米蝕刻加工，完成後再以原子力顯微鏡量測功能進行表面蝕刻輪廓尺寸量測，其相關實驗參數設定如表一 (a) ~ (c) 所示。

3. 結果與討論

3.1 改變掃描速度對奈米蝕刻加工之影響分析

固定偏壓(-9V)及脈寬時間(9ms)，來探討改變掃描速度對奈米蝕刻加工的影響。圖三所示為改變掃描速度四組蝕刻加工之形貌圖，對每組溝槽的深度取 5 次不同位置的截面，量測每一截面的高低差，並將 5 組數據平均以求得平均深度，分析改變掃描速度對於蝕刻加工的影響。

當掃描速度為 0.1 μ m/s 時，蝕刻溝槽開口端與底部的比值會愈趨近於 1:1，而蝕刻溝槽之側壁於 0.3 μ m/s、0.5 μ m/s 兩種掃描速度相比較之下，也較為平整；而若當掃描速度逐漸加大時 (0.3 μ m/s、0.5 μ m/s)，蝕刻溝槽底部形貌有變狹窄的趨勢，且蝕刻溝槽之側壁，相較之下也變得較不平滑，出現類似山壁崩壞的形貌，如圖四 (a) ~ (d) 所示；而當掃描速度提升到 0.7 μ m/s 時，蝕刻溝槽開口端邊緣會出現曲折狀。而掃描速度會造成上述結果，主是因為單位時間內作用的頻率降低了，導致加工面受到蝕刻作用的次數降低，導致作用變得不平均，因為探針是用點對點下去加工，而點再連成線，線再形成面，因

此也會影響到加工深度，但是影響並不大。由此，經實驗結果認為掃描速度對於蝕刻溝槽形貌影響最為重大。

3.2 改變脈寬時間對於奈米蝕刻加工之影響分析

固定偏壓(-9V)及掃描速度 (0.1 μ m/s)，來探討改變脈寬時間對奈米蝕刻加工的影響。圖五所示，為改變脈寬時間，固定偏壓及掃描速度 (0.1 μ m/s) 四組的蝕刻加工之形貌圖，對每組溝槽的深度取 5 次不同位置的截面，量測每一截面的高低差，並將 5 組數據平均以求得平均深度，分析改變掃描時間對於蝕刻加工的影響。

脈寬時間實驗數據中設定 9ms、7ms、5ms、3ms 四組實驗參數，由實驗結果得知，脈寬時間對於蝕刻加工的影響較小，深度僅會在一定範圍內跳動，並無明顯趨勢，如圖六所示，蝕刻溝槽之側壁形貌也無明顯差異，因此改變脈寬時間對於本實驗的結果並無重大影響。

3.3 改變偏壓(V)對於奈米蝕刻加工之影響分析

固定掃描速度 (0.1 μ m/s) 以及脈寬時間(9ms)，來探討改變偏壓對奈米蝕刻加工的影響。圖七所示，為改變偏壓 (-9V、-7V、-5V、-3V)，固定掃描時間及脈寬時間四組的蝕刻加工之形貌圖，對每組溝槽的深度取 5 次不同位置的截面，量測每一截面的高低差，並將 5 組數據平均以求得平均深度，分析改變偏壓(V)對於蝕刻加工的影響。

由本實驗得知當偏壓為-9V 時，其蝕刻出來的深度最深，平均深度約為 15 nm；偏壓為-7V 時，其蝕刻出來的平均深度約為 6 nm；偏壓為-5V 時，其蝕刻出來的平均深度約為 3.5 nm；而當偏壓為-3V 時，其蝕刻出來的平均深度僅剩下 0.5nm，如圖八 (a) ~ (d) 所示，因此推論當偏壓為-3V 時，蝕刻能量尚小以致於無法有效的移除材料，才會發生此種現象，或許會有最小蝕刻偏壓值的限制，若高於此值則蝕刻深度愈來愈深，而若低於此值則蝕刻反應無法明顯作用。由此可得知：改變偏壓對於蝕刻深度有重要的影響。

3.4 表面氧化層對於奈米蝕刻加工之影響分析

試片經過清洗、烘乾等處理過後，利用橢圓偏光儀量測表面氧化層厚度為大約為 5.6 nm(如圖九所示)。上述所提到對於蝕刻深度影響最大的加工參數為偏壓，當偏壓為-5V 時，平均深度為 3.5 nm；偏壓為-7V 時，平均深度為 6 nm；偏壓為-9V 時，蝕刻出來平均深度為 15 nm。此現象可推斷矽晶圓試件表面之氧化層會使得加工效率降低，當偏壓由-5V 提高-7V 時，深度只加深約 2.5nm，但當偏壓到-7V 時加工深度已超過氧化層厚度，所以當偏壓提高到-9V 時，蝕刻深度可達到 15nm，由此可得知氧化層會影響加工效率。於實驗參數中，將掃描模式設定為偏壓式等間距的提高，但是蝕刻深度並非線性等距，卻成非線性增長。

綜合以上 3.3 節及 3.4 節之實驗結果得知：當負偏

壓為-9V時，所造成蝕刻的深度最深；反之，當負偏降低到-3V時，偏壓越大所造成的蝕刻深度最淺。但是由於表面氧化層對蝕刻所造成的影響，使得蝕刻深度呈非線性的增加。

3.5 原子力顯微鏡微影術奈米蝕刻加工對探針之影響

對於進行原子力顯微鏡微影術奈米蝕刻加工的探針，發現並無附著任何堆積物，不同於奈米氧化加工，加工完之後探針上會附著堆積物，且針尖也沒有鈍化的現象（如圖十所示），因此對於進行兩種實驗的探針來說，進行原子力顯微鏡微影術奈米蝕刻加工會比進行奈米氧化加工探針使用壽命還要長。

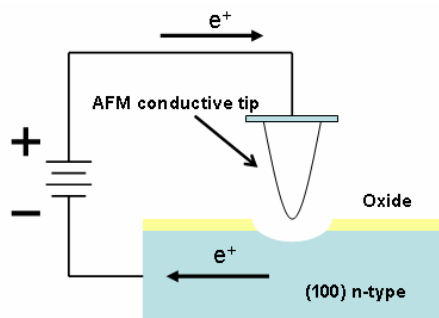
綜合以上討論，本文研究可以選用較佳的蝕刻參數來控制加工的結果，如圖十一（a）~（c）所示，即為較佳奈米蝕刻參數加工之結果。故經由以上實驗結果可知：若能控制蝕刻加工參數及增加蝕刻深度之穩定度，利用原子力顯微鏡顯微術作奈米蝕刻加工是可行的。

4. 結論

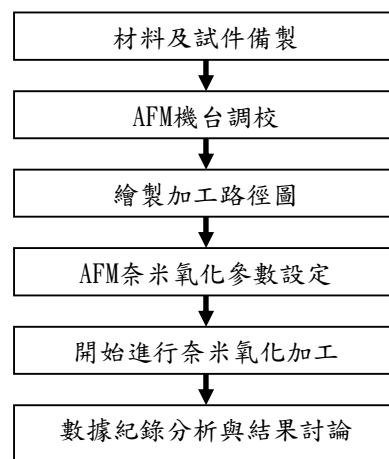
1. 掃描速度主要是對於加工形貌以及溝槽側壁影響最大，由實驗結果得知，當掃描速度越快溝槽側壁會出現類似山壁崩裂狀，且底部會越來越窄趨近於V字型的溝槽；而當掃描速度到達 $0.7\mu\text{m/s}$ 時，表面形貌會稍曲折，反之若是掃描速度愈慢，表面形貌將會愈筆直，蝕刻溝槽開口端與底部的比值會趨近於1:1。
2. 脈寬時間對於蝕刻加工的影響較小，深度僅會在一定範圍內跳動，側壁以及形貌也無明顯差異，因此改變脈寬時間對於本實驗的結果並無影響。
3. 當偏壓越大則蝕刻溝槽深度越深，反之則越淺。而當偏壓-3V時，深度只剩下平均約 0.5nm ，因此可得知改變偏壓是對於蝕刻深度影響的主要控制因子。
4. 實驗參數中，設定偏壓為式等間距的提高，但是蝕刻深度卻成非線性增長，主要是因為表面的氧化層結構會影響蝕刻深度，當偏壓由-3V提高到-5V時深度加深約 2nm ，提高到-7V時深度加深約 2.5nm ，而當偏壓到-7V時加工深度已超過氧化層厚度（偏壓為-7V時，其蝕刻出來的平均深度約為 6nm ，氧化層厚度為 5.6nm ），而當偏壓提高到-9V時，蝕刻深度可達到 15nm ，由此可得知氧化層會影響單位時間內，材料所去除的體積。
5. 原子力顯微鏡微影術奈米蝕刻加工對探針的影響對於進行原子力顯微鏡微影術奈米蝕刻加工的探針，發現並無附著任何堆積物（圖十），並不像奈米氧化加工那樣，加工完之後探針上會附著堆積物，因此蝕刻加工的探針壽命相對的較高。
6. 由上述結果可得知偏壓影響深度最為顯著，而掃描時間對於形貌影響最大，因此取上述實驗中最佳的參數來驗證實驗結果（圖十一）。

7. 參考文獻

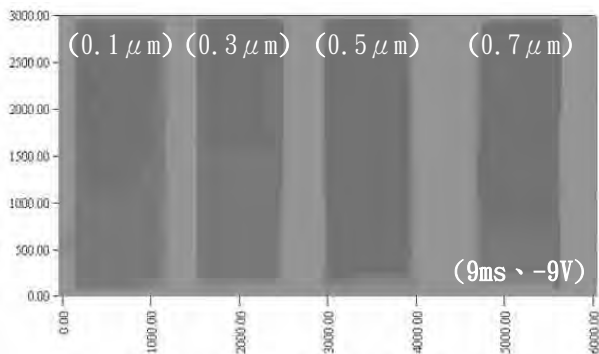
1. 林軒立，原子力氧化術之氧化理論研究與實驗印證，國立成功大學，機械工程學系，碩士論文，2004。
2. 許如宏、林鶴南，原子力顯微術於奈米加工之應用，物理雙月刊，廿五卷五期，2003。
3. T. Yoshinobu, J. Suzuki, W.C. Moon, H.I. Wasaki, AFM fabrication of biomolecules on Si surface, *Electrochimica Acta*, 48, p.3131, 2003.
4. 于劍平、吳錦堂、張政德，原子力顯微鏡微影術於奈米氧化加工表面特性之研究，中國機械工程學會第二十一屆全國學術研討會論文集，高雄、台灣，2004。
5. 鄭文達、林景崎、光電化學蝕刻反應下n型(100)矽與氫氟酸溶液界面間之能帶圖研究，*防蝕工程*，19卷1期，pp.83-89，台灣，2005。
6. 林景崎、陳韋旭、賴建銘、楊仁泓、鄭文達、蔡明時，在氟化銨中以光電化學法蝕刻n-Si(100)單晶表面製作微米溝槽，*防蝕工程*，20卷4期，pp.353-362，台灣，2006。
7. 李志偉、陳弘凱、陳芄孜、杜正恭、黃仁清，以電化學原子力顯微鏡進行420不銹鋼於氯化鈉水溶液之即時腐蝕行為研究，*防蝕工程*，19卷3期，pp.415-423，台灣，2005。



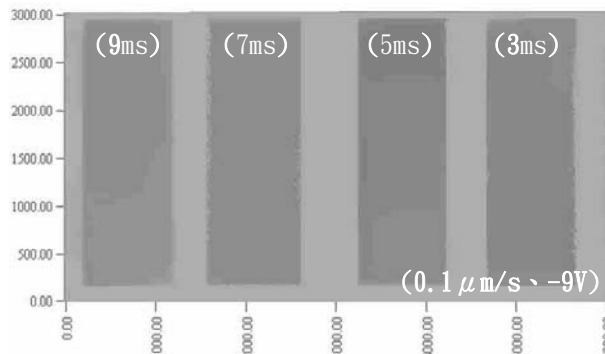
圖一 AFM 奈米蝕刻加工示意圖



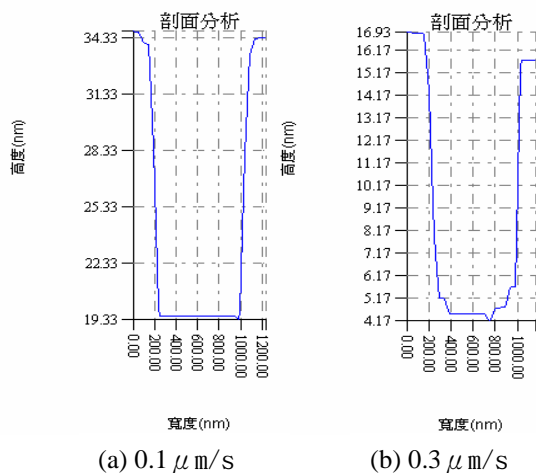
圖二 實驗步驟流程圖



圖三 改變掃描速度的蝕刻結果。當掃描速度愈快，會對加工表面產生曲折的現象。(由左開始掃描速度依序為 $0.1 \mu\text{m/s}$ 、 $0.3 \mu\text{m/s}$ 、 $0.5 \mu\text{m/s}$ 、 $0.7 \mu\text{m/s}$)

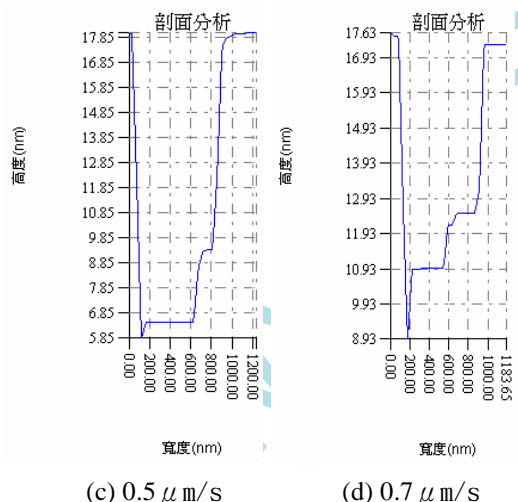


圖五 改變脈寬掃描時間的蝕刻結果。脈寬掃描時間對於實驗結果影響較小，深度僅會在一定範圍內跳動，側壁也無明顯差異。(由左開始脈寬時間依序為 9 ms、7 ms、5 ms、3 ms)



(a) $0.1 \mu\text{m/s}$

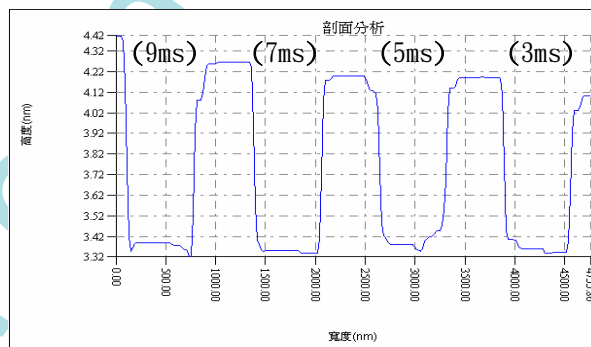
(b) $0.3 \mu\text{m/s}$



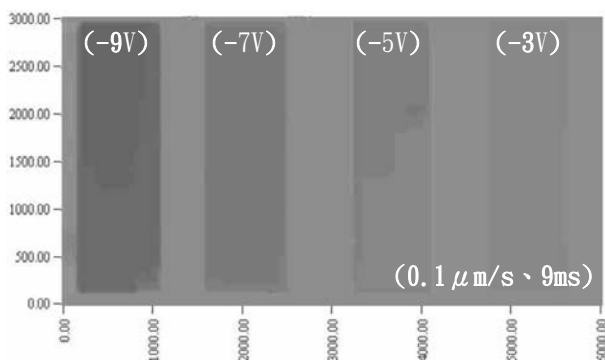
(c) $0.5 \mu\text{m/s}$

(d) $0.7 \mu\text{m/s}$

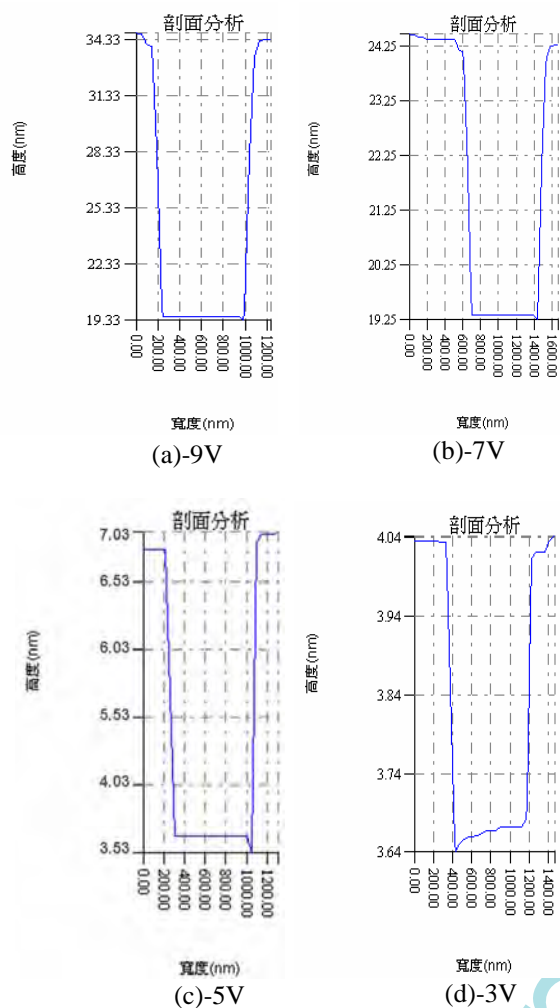
圖四 為改變掃描速度的蝕刻結果。當掃描速度愈快，溝槽側壁會出現不規則崩裂狀，且底部會愈來愈窄，且右側情況較左側明顯，圖 (d) 則趨近於 V 型溝槽。



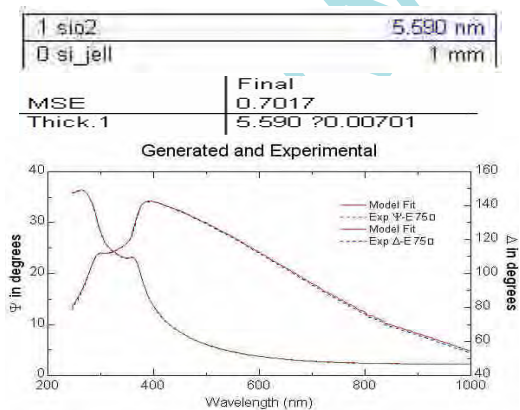
圖六 改變脈寬掃描時間的蝕刻結果。蝕刻溝槽之深度與兩邊側壁形貌，較無明顯改變。(由左開始依序為脈寬時間為 9 ms、7 ms、5 ms、3 ms)



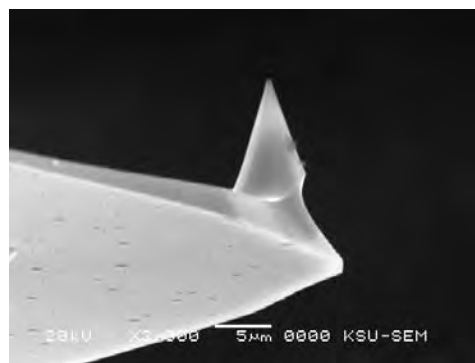
圖七 改變偏壓的蝕刻結果。當偏壓愈小，所做成的蝕刻溝槽會愈淺。(由左開始偏壓依序為 -9V 、 -7V 、 -5V 、 -3V)，



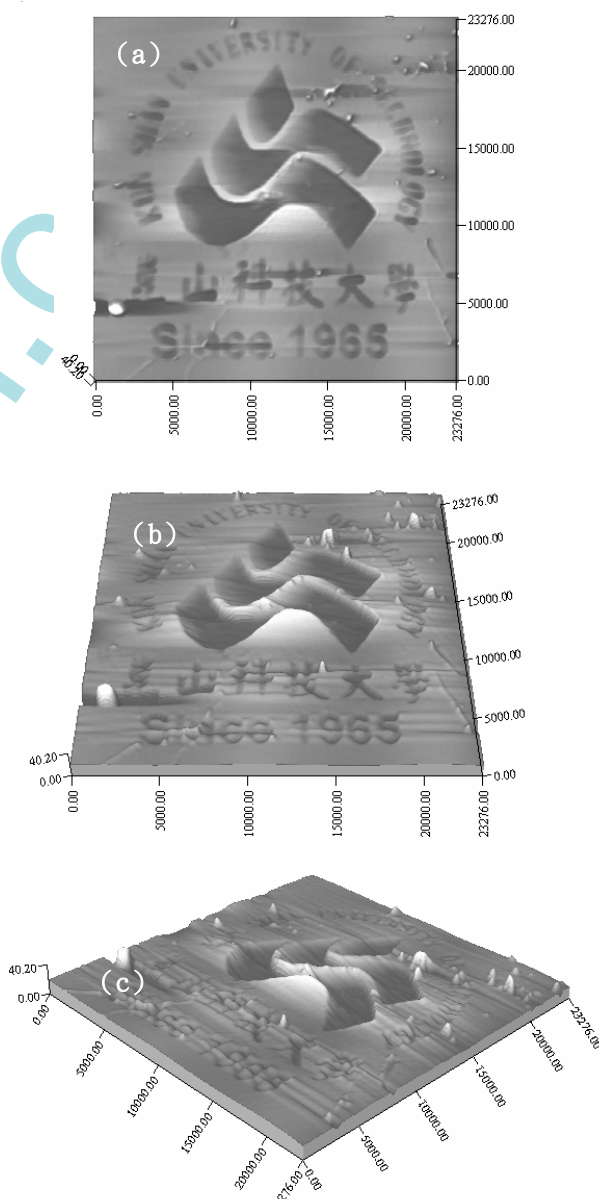
圖八 改變偏壓的蝕刻結果。當偏壓愈小，加工深度也會愈淺，當偏壓小到-3V時，深度更是只剩下平均大約0.5nm，由此可明顯看出偏壓大小對於加工的影響很大。



圖九 橢圓偏光儀量測出矽晶圓表面氧化層厚度約為5.6nm。



圖十 奈米蝕刻加工完成後原子力顯微鏡探針的SEM圖，可明顯看出AFM探針尖端並無堆積物產



圖十一 (a) ~ (c) 使用較佳奈米蝕刻加工參數之蝕刻結果。

表一 (a) 改變掃描速度實驗參數配置

掃描速度* ($\mu\text{m/s}$)	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.3 $\mu\text{m/s}$	0.5 $\mu\text{m/s}$	0.7 $\mu\text{m/s}$
脈寬時間(ms)	9ms	9ms	9ms	9ms
偏壓(V)	9V	9V	9V	9V

表一 (b) 改變脈寬時間實驗參數配置

掃描速度 ($\mu\text{m/s}$)	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.1 $\mu\text{m/s}$
脈寬時間* (ms)	9ms	7ms	5ms	3ms
偏壓(V)	9V	9V	9V	9V

表一 (c) 改變偏壓實驗參數配置

掃描速度 ($\mu\text{m/s}$)	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.1 $\mu\text{m/s}$	0.1 $\mu\text{m/s}$
脈寬時間(ms)	9ms	9ms	9ms	9ms
偏壓*(V)	9V	7V	5V	3V

voltage connected specimen in this study experiment and each control factor choose four sets parameter, that is scanning speed(0.1 $\mu\text{m/s}$ 、0.3 $\mu\text{m/s}$ 、0.5 $\mu\text{m/s}$ 、0.7 $\mu\text{m/s}$), pulse duration(3 ms、5 ms、7 ms、9 ms), voltage(-3V、-5V、-7V、-9 V). The parameter influence of etching was studied and the feasibility of nano-etching was evaluated.

Based on the results, the scanning speed was more influenced to etching aspect ratio and the topography of slots. When the scanning speed increase, the length ratio of etch slots open end and bottom was tended towards 1:1. The pulse duration was less influenced to etching depth., therefore the slot depth almost constant as change the pulse duration and the data will scatter in some region. The voltage was more influenced to etching depth, therefore the more voltage, the more depth of slots. But as the experiment results show the influence of voltage and slots depth was non-linear. The reason was the effect of surface oxide layer. Therefore, if we can control etch parameter and increase the stability of etching depth, the nano-etching machining was feasible using AFM lithography.

Keywords: nano-etching machining, AFM lithography, voltage, pulse duration, scanning speed.

The Feasibility Study of Nano-Etching Machining Using Atomic Force Microscopy Lithography

W.-C. Huang, J.-P. Yur, E.-C. Chen, L.-W. Pao

Department of Mechanical Engineering
Kun Shan University

Abstract

Recently micro/nano-technologies were rapidly developed. The demand of micro-structure machining scale has been to the degree of several ten nanometers, and then traditional semiconductor lithography can't reduce the aspect ratio and improve the fineness. However AFM lithography is very suit as nano-machining, meantime the step of making mask in semiconductor process can be neglect.

Generally the AFM lithography was employed in traditional nano anodic oxide machining process. The probe was applied voltage and the water-bridge produced the chemical reaction. The oxide layer was produced on the silicon wafer, then selective etching silicon and removed previous oxide layer. The final pattern was got on the silicon wafer. Based on this, the nano anodic oxide machining process was used in this study and the silicon wafer was machined directly. The negative voltage connected probe and the positive voltage connected specimen in nano-oxide machining. The positive voltage connected probe and the negative