

规则织构化硅片表面的制备及其润湿行为*

赵文杰^{1,2}, 曾志翔¹, 王立平^{1,2}, 陈建敏², 薛群基²

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 表面工程事业部, 宁波 315201; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 采用感应耦合等离子体刻蚀技术实现了不同形状和几何参数的规则织构化硅片表面的构筑与制备。主要以三种典型的规则织构包括圆柱状、圆坑状和沟槽状表面为研究对象, 系统考察了织构形状和几何参数对表面润湿行为的影响规律。研究表明: 随着织构高度、深度和表面覆盖率的增加, 规则织构化硅片表面疏水性能增强, 规则织构化表面疏水性能随着表面粗糙度的增加而增强。不同的几何形貌对硅片表面接触角的影响强度是不同的, 相对于柱状与沟槽状织构, 坑状织构在较小的表面粗糙度时可得到较大的接触角。当表面的接触角均为 101° 时, 坑状、柱状、沟槽状织构的表面粗糙度分别为 16.2 nm, 29.2 nm 和 70.2 nm。

关键词: 规则织构化; 形状; 几何参数; 润湿性

中图分类号: O485

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-0004-07

Fabrication and Wetting Behaviors of Regular Textured Silicon Surfaces

ZHAO Wen-jie^{1,2}, ZENG Zhi-xiang¹, WANG Li-ping^{1,2}, CHEN Jian-min², XUE Qun-ji²

(1. Surface Engineering division, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Regular textured silicon surfaces with various shape and different geometrical parameters were successfully designed and prepared using inductively coupled plasma (ICP) etching technology. With focus on the three kinds of typical textured silicon surfaces including pillar, dimple and groove in this study, influences of texture shape and geometrical parameters on the wetting behaviors of textured surfaces were systematically evaluated. The results show that wetting behaviors of textured silicon surfaces were closely related to the texture shapes and geometrical parameters. With the increasing of surface roughness, regular textured surfaces became more hydrophobic. Silicon wafers with different geometric morphology had different influences on their surface contact angles. Compared with pillar and groove pattern, silicon surface with dimple pattern exhibited larger contact angle value even with a lower surface roughness. In order to get the same contact angle of 101° , the roughness of silicon surfaces with dimple, pillar and groove patterns were 16.2 nm, 29.2 nm and 70.2 nm, respectively.

Key words: regular texture; shape; geometrical parameters; wetting behavior

0 引言

固体表面的润湿性能与表面物理、化学性质密切相关。自然界形形色色的动物和植物表现出很多有趣的现象, 如壁虎在墙上的自由行走, 水黽水上自由站立行为, 蝴蝶翅膀表现出多姿多彩的颜色, 荷叶自清洁效应, 玫瑰花瓣表面水滴

晶莹剔透, 究其原因就是表面化学物质和微/纳尺度二元结构共同作用的结果^[1-4]。目前关于仿生织构和其它类型的不规则形貌引起的超疏水效应的研究如火如荼, 而关于在硅片表面设计和制备具有一定几何尺寸的规则形状的织构并系统的考察织构形状和几何参数与表面润湿性能之间的研究却相对缺乏。

硅是目前产量最大、应用最广的半导体材料, 它的产量和用量标志着一个国家的电子工业水平。硅材料具有一些独特的物理性质, 如纯度高、优良的半导体电学性质, 优良的机械性能, 热导率较大, 化学性质稳定, 又易于形成稳定的热

收稿日期: 2011-02-21; 修回日期: 2011-05-18

基金项目: * 浙江省宁波市引进院士团队项目 (2009A31004); 中国科学院兰州化物所固体润滑国家重点实验室开放课题项目 (No. 1004); 浙江省自然科学基金 (Y4110283)

作者简介: 赵文杰 (1981—), 男 (汉), 河北邢台人, 博士后。

氧化膜,强度高、质地轻、容易机械化加工处理。硅器件具有耐高压、反向漏电流小、效率高、使用寿命长、可靠性好等优点。所以硅片作为半导体材料广泛应用于微/纳机电系统(M/NEMS)。材料表面的润湿性对其表面纳米摩擦学性能有着重要的影响,亲/疏水性能直接决定了环境湿度引起的表面之间形成弯月力的大小,从而影响了表面黏着力和摩擦力的大小。已有的研究结果表明:表面疏水性能越好,其具有更好的纳米摩擦学表现^[5-7]。感应耦合等离子体刻蚀技术(ICP)具有刻蚀速率快、刻蚀损伤小、各向异性高、刻蚀断面轮廓可控性高、选择比高、大面积均匀性好和刻蚀表面平整光滑等优点而被广泛应用在硅、二氧化硅、Ⅲ-V族化合物等材料的刻蚀上,取得了很好的刻蚀效果,可以满足制作超大规模集成电路、M/NEMS、光电子器件等各种微结构器件的要求^[8-10]。

主要研究内容是考察硅片表面形貌对表面润湿行为的影响规律,具体包括结构几何形状和参数对硅片表面润湿性能的影响。采用 ICP 技术制备了圆柱状、圆坑状和沟槽状三种形貌的结构,系统考察了高度、深度、槽宽和表面覆盖率等几何参数对硅片表面润湿行为的影响规律,并分析了其产生机理。

1 试验方法

1.1 结构制备

ICP 技术制备结构过程主要包括 4 个步骤,具体步骤如图 1 所示。首先进行硅片表面清洗,分别用丙酮,乙醇和去离子水各超声清洗 3 min;根据设定的图案类型和几何参数光刻出图形,所用光刻机为 Suss Ma6,具体步骤包括熏 HMDS,匀胶,前烘,曝光,显影,后烘,打胶等;用 ICP 刻蚀

机实现刻蚀 Si,刻蚀气体 SF₆,仪器为 Corial 200IL;去胶清洗,采用丙酮,乙醇和去离子水各超声清洗 3 min,去离子水冲洗 20 遍,成功制备了具有不同几何形状和参数的结构化硅片表面。

1.2 结构表面形貌和润湿行为的测定

利用 CSPM-4000 原子力显微镜对规则化结构表面的表面形貌进行了测定,采用矩形 Si₃N₄ 悬臂,针尖曲率半径小于 10 nm,在接触模式下测定。利用 DSA-100 接触角测定装置表征了结构化硅片表面的亲/疏水性质,所有测定均在室温下进行,相对湿度为 30%。

2 结果与讨论

2.1 结构表面的形貌

制备直径为 2 μm,两种高度分别为 150 nm 和 500 nm,具有不同表面覆盖率的圆柱状结构化硅片表面。为了方便起见,我们把柱状结构按照高度从低到高缩写为 PA 和 PB,再按照表面覆盖率从小到大分别缩写为 1,2,3,4。图 2 为所制备表面的二维、三维和剖面线图,以高度为 500 μm 的柱状结构为例。从图中可以看出,在硅片表面实现了具有相同直径的圆柱状结构的构筑。

所制备的直径为 2 μm,深度分别为 100 nm 和 175 nm,具有不同表面覆盖率的圆坑状结构化硅片表面的二维形貌图见图 3。同理,把坑状结构按照深度从低到高缩写为 HA 和 HB,再按照表面覆盖率从小到大分别缩写为 1,2,3,4。

根据剖面线图可以计算出结构的几何参数,包括直径、高度、表面覆盖率以及表面粗糙度。其中,表面覆盖率可以通过以下公式计算得出:

$$r(\%) = NS/S_{\text{扫描}} = N\pi R^2/S_{\text{扫描}} \quad (1)$$

式中: S 为单个圆柱或圆坑的面积; N 为圆柱或圆坑的数量; R 为圆柱或圆坑的半径; $S_{\text{扫描}}$ 为原子力扫描范围。

根据原子力显微镜的软件分析和以上公式的计算,圆柱状结构化硅片表面的几何参数见表 1。从表 1 中可以看出,4 表面覆盖率分别为 3%,5%,8% 和 26%。随着圆柱表面覆盖率和高度的增加,表面粗糙度呈增长的趋势,高度为 150 nm,覆盖率为 3% 的结构化硅片表面的粗糙度仅为 29.2 nm,高度为 500 nm,覆盖率为 26% 的结构化硅片表面的粗糙度高达 153 nm。

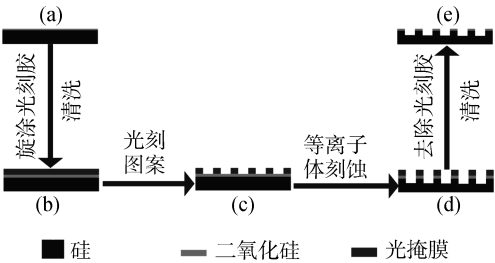


图 1 结构化表面的制备过程示意图

Fig. 1 Scheme of fabricating process of silicon surfaces with regular textures by ICP method

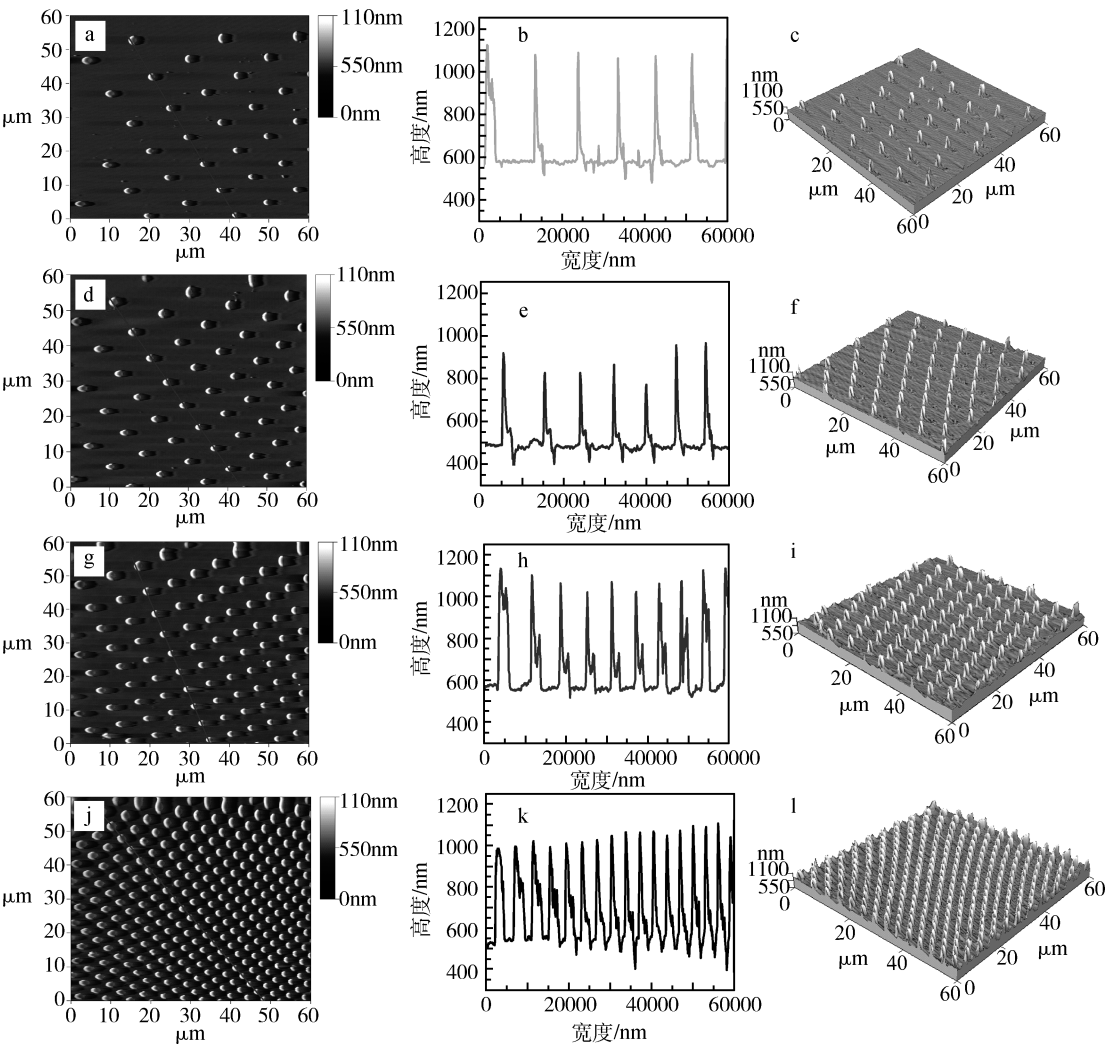


图 2 圆柱状织构的表面原子力形貌和剖面线图:PB1 (a, b, c), PB2 (d, e, f), PB3 (g, h, i) 和 PB4 (j, k, l)
Fig.2 AFM morphological images and section profiles of PB1 (a, b, c), PB2 (d, e, f), PB3 (g, h, i) and PB4 (j, k, l) with pillar textures

圆坑状织构化硅片表面的几何参数见表 2。从表 2 中可以看出,4 种表面覆盖率分别为 3% , 5% ,9% 和 31%。随着圆坑表面覆盖率和深度的增加,表面粗糙度呈增长的趋势,深度为 100 nm ,覆盖率为 31% 的织构化硅片表面的粗糙度仅为 16.2 nm,深度为 175 nm,覆盖率为 31% 的织构化硅片表面的粗糙度高达 76 nm。

构筑和制备了一种沟槽状织构,如图 4 所示,凹进去的沟槽宽度固定为 2 μm ,设计了 4 种不同的表面覆盖率,按照覆盖率从低到高分别命名为 G1,G2,G3 和 G4。经原子力显微镜测定及软件分析,表面均方根粗糙度随着表面覆盖率的增加而增加,分别为 70.2 nm,80.7 nm,83.1 nm

和 87.9 nm。

表 1 圆柱状织构硅片表面的几何参数
Table 1 Geometrical parameters of silicon surfaces with regular pillar textures

名称	圆柱高度/ nm	相邻柱间距 $i/\mu\text{m}$	表面粗糙度 r_{rms}/nm	表面覆盖率 $r/\%$
PA1	150	9	29.2	3
PA2	150	8	35.2	5
PA3	150	6	47.4	8
PA4	150	3.5	72.1	26
PB1	500	9	61.4	3
PB2	500	8	73.7	5
PB3	500	6	95.9	8
PB4	500	3.5	153	26

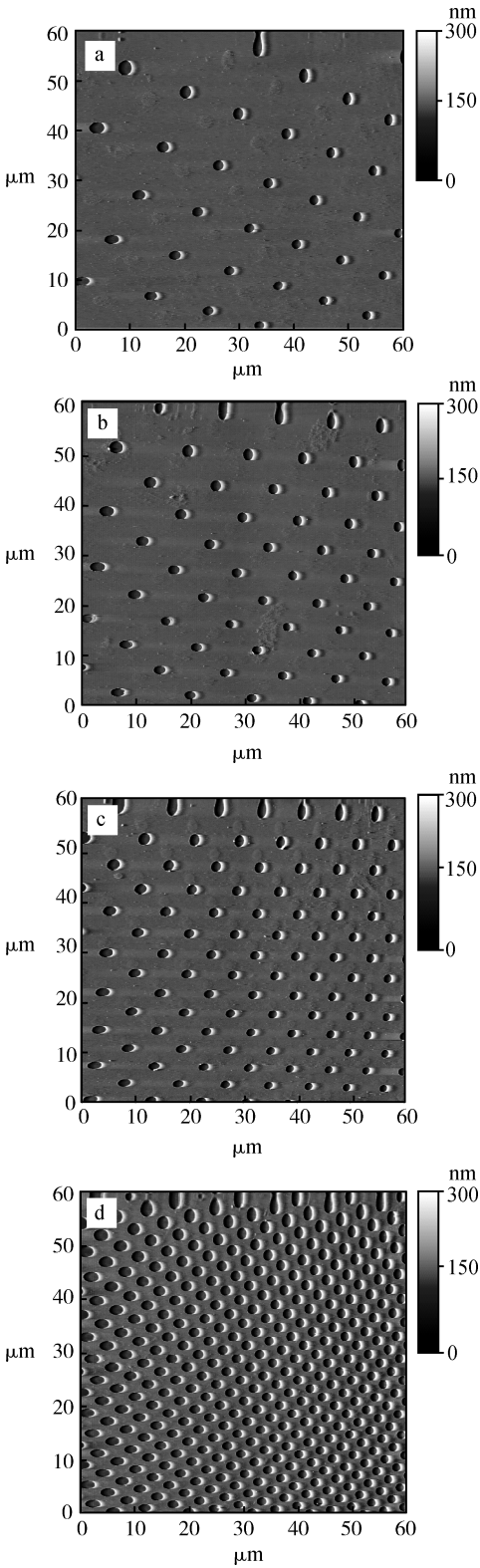


图 3 圆坑状结构 HA1(a), HA2(b), HA3(c) 和 HA4(d) 的表面原子力形貌图
Fig. 3 AFM morphological images of HA1(a), HA2(b), HA3(c) and HA4(d) with dimple textures

表 2 圆坑状结构硅片表面的几何参数
Table 2 Geometrical parameters of silicon surfaces with regular dimple textures

名称	坑深度 d/nm	相邻圆坑间距 $i/\mu\text{m}$	粗糙度 r_{rms}/nm	表面覆盖率 $r/\%$
HA1	100	1.5	16.2	3
HA2	100	4	20.5	5
HA3	100	6	28.5	9
HA4	100	8	48.1	31
HB1	175	1.5	23.4	3
HB2	175	4	30.2	5
HB3	175	6	43.9	9
HB4	175	8	76	31

2.2 结构表面的润湿性

固体表面的润湿行为与其表面形貌包括结构几何形状和参数密切相关。柱状结构表面的接触角测定结果如图 5 所示。实验结果表明:硅片表面的接触角随着柱状结构表面覆盖率的增加而增加,当柱状高度增加时,接触角进一步显著增加。结合表 1,也可以说接触角随着结构表面的粗糙度增加而增加。

坑状结构表面的接触角测定结果如表 3 所示。实验结果表明:硅片表面的接触角随着坑状结构表面覆盖率的增加而增加,当坑状深度增加时,接触角数值也进一步显著增加。结合表 2,可以得出以下结论,接触角随着结构表面的粗糙度增加而增加。

沟槽状结构表面的接触角测定结果如图 6 所示。实验结果表明:硅片表面的接触角随着沟槽状结构表面覆盖率的增加而增加,接触角随着结构表面的粗糙度增加而增加。总结这些结构的共同点可以发现:在研究的范围以内,结构化硅片表面的接触角随着表面粗糙度的增加而增加。

固体表面接触角的大小取决于两个主要因素:表面形貌和表面化学组分^[11-12]。研究集中考察了表面形貌包括结构几何形状和参数两个因素。一般来讲,较大的表面粗糙度会产生疏水性较强即接触角较大的表面。根据 Wenzel 方程可以很好的理解表面粗糙度是如何影响固体表面润湿性的^[13-14]。

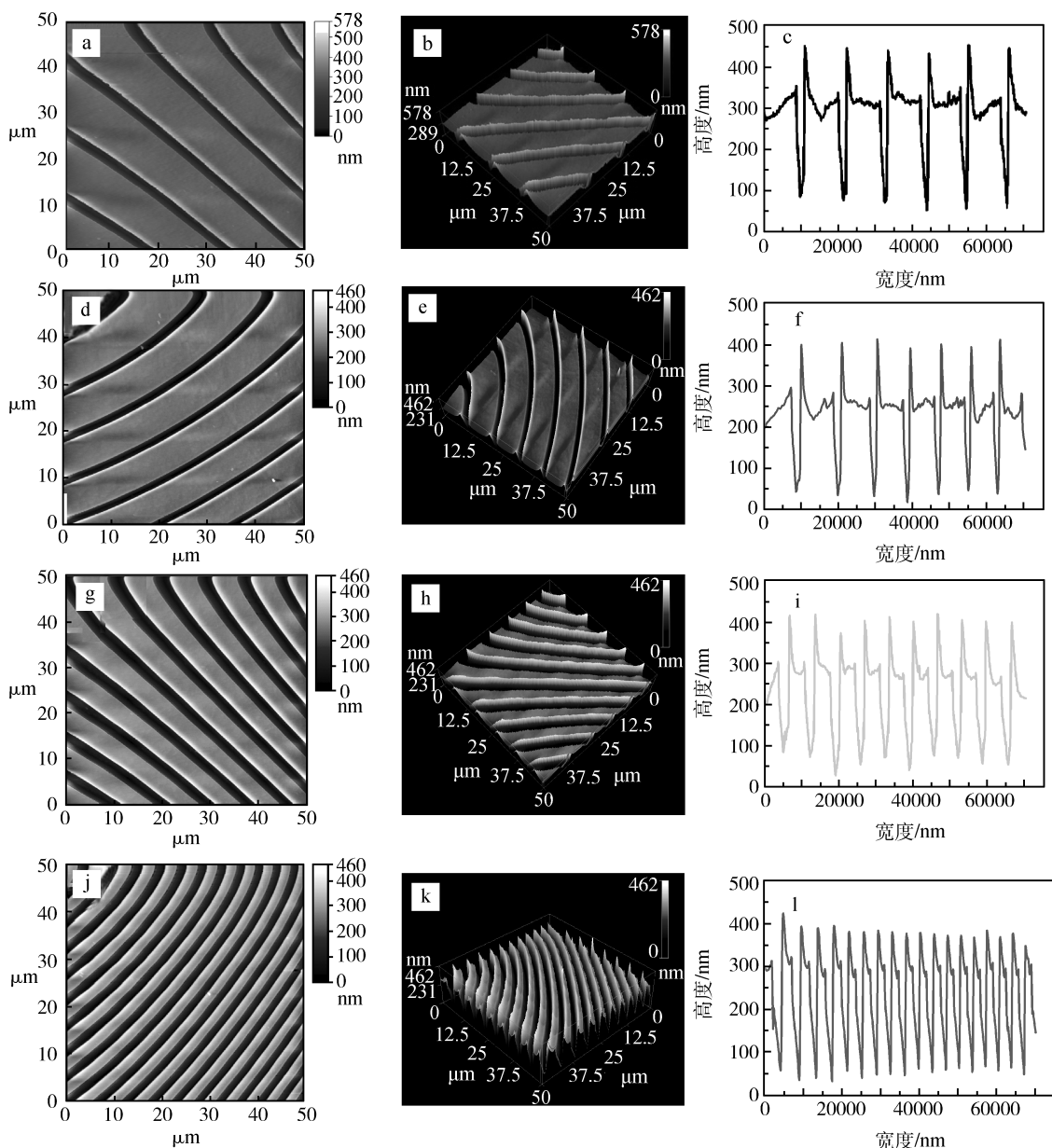


图4 沟槽状结构的表面原子力形貌和剖面线图:G1 (a, b, c), G2 (d, e, f), G3 (g, h, i) 和 G4 (j, k, l)
Fig.4 AFM morphological images and section profiles of G1 (a, b, c), G2 (d, e, f), G3 (g, h, i) and G4 (j, k, l) with pillar textures

$$\cos\theta_r = r\cos\theta \quad (2)$$

θ 是液滴在光滑表面上的平衡态接触角, θ_r 是相同材料制备的粗糙度较大表面的接触角, r 是粗糙度因子。该方程表明如果表面是亲水性 ($\theta < 90^\circ$) 的, 增加表面粗糙度就会减小表面接触角; 如果表面是疏水性 ($\theta > 90^\circ$) 的, 增加表面粗糙度就会增大表面的接触角。根据 Cassie and Baxter 方程, 随着表面粗糙度的增加, 空气会陷入

表面气孔中, 形成固-液-气复合界面, 增大了接触角^[15]。Cassie and Baxter 方程如下所示:

$$\cos\theta = f_s\cos\theta_s + f_v\cos\theta_v \quad (3)$$

式中: θ 为复合表面的表观接触角, θ_s, θ_v 分别为固体和空气介质上的本征接触角, f_s, f_v 分别为这两种介质在表面的面积分数, $f_s + f_v = 1$ 。当介质为空气时, 液气接触角为 180° , 即 $\cos\theta_v = -1$, 所以:

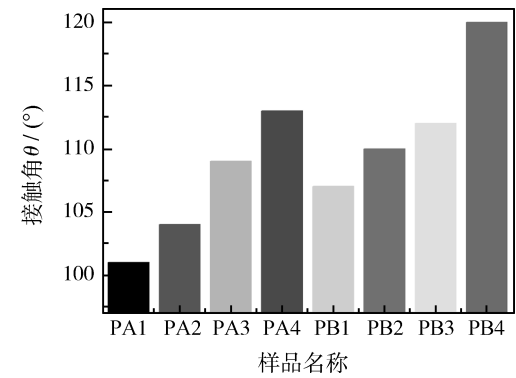


图 5 柱状结构表面的接触角

Fig. 5 Static contact angles of silicon surfaces with pillar textures

表 3 坑状结构表面的接触角

Table 3 Static contact angles of silicon surfaces with dimple textures

试样编号	1	2	3	4
HA	101	103	107	115
HB	103	112	114	119

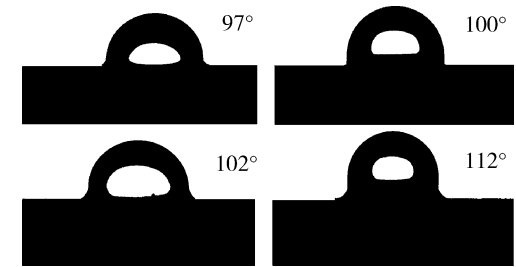


图 6 沟槽状结构表面的接触角

Fig. 6 Static contact angles of silicon surfaces with groove textures

$$\cos \theta = f_s \cos \theta_s - f_v \quad (4)$$
$$\cos \theta = f_s (\cos \theta_s + 1) - 1 \quad (5)$$

研究中制备的几种规则结构类型表面润湿行为与表面形貌的相互关系很好的符合这两个方程,圆柱状、圆坑状和沟槽状结构的存在使空气陷入表面,形成了典型的固-液-气复合界面,增强了表面疏水性。

进一步分析发现,不同的几何形貌对硅片表面的接触角的影响强度是不同的。相对于柱状与沟槽状结构,坑状结构在较小的表面粗糙度时就可以得到较高的接触角。当表面的接触角均为 101°时,坑状结构表面的粗糙度为 16.2 nm,柱状结构的表面粗糙度为 29.2 nm,沟槽状结构的

表面粗糙度为 70.2 nm;当表面的接触角均为 112°时,坑状结构表面的粗糙度为 30.2 nm,柱状结构的表面粗糙度为 95.9 nm,沟槽状结构的表面粗糙度为 87.9 nm。这主要是坑状结构的盲孔具有最强的空气密封能力,而柱状和沟槽状结构中的微通道造成对空气的密封能力相对较弱。

3 结 论

成功的制备了几种规则化结构硅片表面,研究了结构几何形状和参数对表面润湿行为的影响规律,并取得了以下结果:

(1) 利用 ICP 技术,在硅片表面成功构筑和制备了多种结构化硅片表面的构筑,包括不同的几何形状(圆柱状、圆坑状和沟槽状)和参数(高度、深度、宽度和表面覆盖率)。

(2) 规则化结构硅片表面的润湿行为与结构几何形状(圆柱状、圆坑状和沟槽状)和参数密切(高度、深度、宽度和表面覆盖率)相关。

(3) 结构化硅片包括柱状、坑状和沟槽状的表面接触角随表面粗糙度的增加而增加。

(4) 不同的几何形貌对硅片表面接触角的影响强度是不同的。相对于柱状与沟槽状结构,坑状结构在较小的表面粗糙度时就可以得到较高的接触角。这主要是坑状结构的盲孔具有最强的空气密封能力,而柱状和沟槽状结构中的微通道造成对空气的密封能力相对较弱。

参考文献

[1] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders [J]. Nature, 2004, 432: 36.

[2] Guo Z G, Liu W M, Su B L. Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353: 335-355.

[3] Zhao W J, Wang L P, Xue Q J. Fabrication of low and high adhesion hydrophobic Au surfaces with micro/nano-biomimetic structures [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114: 11509-11514.

[4] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 超疏水表面的研究进展 [J]. 化学进展, 2007, 19(6): 860-871.

[5] Liu, H W, Bhushan B. Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to MEMS/NEMS by AFM [J]. Ultramicroscopy, 2003, 97(1-4): 321-340.

[6] Bhushan B, Jung Y C. Wetting, adhesion and friction

- of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20: 225010 (225011-225024).
- [7] Zhao W J, Wang L P, Xue Q J. Design and fabrication of nanopillar patterned Au textures for improving nanotri-biological performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(3): 788-794.
- [8] 樊中朝, 余金中, 陈少武. ICP 刻蚀技术及其在光电子器件制作中的应用 [J]. *微细加工技术*, 2003, 2: 21-28.
- [9] 张润香, 张玉龙, 林华水. ICP 刻蚀硅模板用于 PDMS 规则超疏水表面的制作 [J]. *电化学*, 2007, 13: 264-268.
- [10] Laws G M, Handugan A, Eschrich, T. et al. Process characterization of inductively coupled plasma etched silicon nanopillars by micro-raman [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2007, 25(6): 2059-2063.
- [11] Nosonovsky M, Bhushan B. Biologically inspired surfaces: broadening the scope of roughness [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18, 843-855.
- [12] Lee H J, Michielsen S. Preparation of a super hydrophobic rough surface [J]. *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2007, 45, 253-261.
- [13] Wang S T, Zhu Y, Xia F, et al. The preparation of a superhydrophilic carbon film from a superhydrophobic lotus leaf [J]. *Carbon*, 2006, 44, 1848-1850.
- [14] Tuteja A, Choi W, Ma M L, et al. Designing superoleophobic surfaces [J]. *Science*, 2007, 318, 1618-1622.
- [15] Nosonovsky M, Bhushan B. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20, 225009(1-30).

作者地址: 宁波市镇海区庄市大道 519 号 315201
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 A315
Tel: (0574) 8668 5036
E-mail: zhaowj@nimte.ac.cn

• 学术动态 •

“2011 再制造国际论坛”胜利召开

2011 年 4 月 20~21 日,由国家发展和改革委员会和中国工程院联合主办,再制造技术重点实验室承办的“2011 再制造国际论坛”在杭州胜利召开,论坛主席由再制造技术重点实验室主任徐滨士院士担任,秘书长由朱胜教授担任。

来自美国、英国、德国、日本和台湾等 13 个国家和地区的政府机关、专家学者、工程师和企业家等 180 余位代表出席论坛,相互交流了近年来再制造领域的最新研究成果,探讨了再制造领域的创新热点问题,分析了再制造产业的发展形势,共议了促进再制造国际合作的措施,展示了国内再制造最新产品和技术。

国家发展和改革委员会副主任解振华、中国工程院副院长潘云鹤院士、浙江省常务副省长陈敏尔、中国机械工程学会常务副理事长宋天虎教授、欧洲再制造技术中心主任 Rolf 教授、欧洲汽车零部件再制造协会副主席 Frenand 教授、美国商务部特派专员 Andy 先生等国内外领导和专家出席论坛。

国家发展和改革委员会解振华副主任作了“努力实现我国再制造产业发展的新突破”的主题发言。徐滨士院士做了《中国再制造工程发展及展望》主旨报告,介绍了实验室自主创新再制造工程内涵及主要特征,再制造工程在中国的发展历程及未来展望。

美国商务部、中国国家税务总局、上海出入境检验检疫局、张家港市政府等政府代表,欧洲再制造中心主任 Rolf 教授、英国诺丁汉大学副校长 Gindy 教授等研究院所代表,中国一汽集团、重汽集团、美国卡特彼勒、康明斯等企业代表分别在论坛上作精彩报告。

论坛的召开对于加快再制造在中国的发展及推动我国再制造产业与国际接轨等方面将产生积极而深远的影响。

(史佩京 供稿)