

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.01.013

# 织构化硅片表面的粘着行为<sup>\*</sup>

刘舒鹏, 王晓力, 司丽娜, 张玉言

(北京理工大学 机械与车辆工程学院, 北京 100081)

**摘 要:** 为研究织构化表面的粘着行为, 采用电感耦合等离子体刻蚀技术在硅片表面进行柱状织构的构筑。使用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对织构化硅片表面的形貌进行观测, 利用原子力显微镜进行粘着试验, 并考察织构对表面粘着性能的影响规律。结果表明: 经过织构化的硅片表面上形成了较为规整均一的柱状织构, 在相同试验条件下与未织构面相比, 织构面上的粘着力显著降低(下降了 73%~77%), 表明表面织构的存在减小了接触面积; 当相邻织构间的距离一定时, 具有较小直径的织构表面更有利于粘着力减小; 表面织构同时降低了范德华力和毛细力的大小, 使范德华力减小了 88%~89%, 毛细力减小了 62%~68%; 无论是在未织构面还是织构面上, 毛细力对表面粘着力的贡献均处于重要地位。

**关键词:** 硅片; 表面织构; 粘着

**中图分类号:** TN405.982; O647 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)01-0083-07

## Adhesive Properties of Textured Silicon Surfaces

LIU Shu-peng, WANG Xiao-li, SI Li-na, ZHANG Yu-yan

(School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract:** To study the adhesive properties of textured surfaces, silicon surfaces with pillar textures were prepared using inductively coupled plasma (ICP) etching technology. The morphologies of textures were observed through SEM and AFM. Adhesion tests were performed by the atomic force microscopy to investigate the effect of texturing on the adhesive properties. Experimental results show that regular and uniform pillar textures are produced on the silicon surfaces. Compared with untextured surfaces under the same condition, the adhesive force on textured surfaces significantly decreased and the drop was about 73%–77%, which illustrates the fact that the existence of textures reduces the contact area. When the interval between patterns is fixed, textures with smaller diameters are more beneficial to adhesion-reduction. Both the van der Waals force and capillary force are reduced by about 88%–89% and 62%–68%, respectively, after the introduction of textures. Additionally, the capillary force plays an important role in contributing to the adhesive force for either untextured surfaces or textured surfaces.

**Keywords:** silicon wafer; surface texture; adhesion

## 0 引 言

随着微/纳机电系统(MEMS/NEMS)相关技术的飞速发展, 微/纳机械器件得到了广泛应用。然而由于尺寸的微型化会导致表面积与体积之比增大, 因而表面效应明显增强, 使得微构

件间的粘着力成为影响系统功能、可靠性和使用寿命的关键因素<sup>[1-3]</sup>。已有的研究表明, 对于不带电的表面, 粘着力的来源主要包括范德华力、毛细力以及化学作用, 毛细力和化学作用可通过低表面能的疏水单分子层来消除, 而范德华力存在

**收稿日期:** 2014-09-04; **修回日期:** 2014-12-29; **基金项目:** \* 国家自然科学基金(51275046); 清华大学摩擦学国家重点实验室基金(SKLTKF12A03)

**通讯作者:** 王晓力(1965-), 女(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 摩擦学; **Tel:** (010) 6891 2719; **E-mail:** xiaoli\_wang@bit.edu.cn

**网络出版日期:** 2015-01-06 10:34; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150106.1034.001.html>

**引文格式:** 刘舒鹏, 王晓力, 司丽娜, 等. 织构化硅片表面的粘着行为 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 83-89. Liu S P, Wang X L, Si L N, et al. Adhesive properties of textured silicon surfaces [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 83-89.

于任何材料的原子之间,很难被完全消除,只能通过表面织构化的方法来降低<sup>[4]</sup>。基于这一考虑,学者们利用可控的精细加工技术在表面构筑规则或仿生织构,开展了相关试验研究<sup>[5-9]</sup>。张晓亮等<sup>[10]</sup>利用自组装技术制备了 Au 纳米颗粒结构化表面,考察了织构对表面粘着与摩擦性能的影响机理。Pham 等<sup>[11]</sup>利用光刻和反应离子刻蚀技术在硅表面加工出纳米柱台,研究了织构表面的抗粘减摩作用,并且发现织构对表面的润湿性能也具有较大的影响。然而,上述研究均在大气环境下进行,毛细力和范德华力同时起作用,因而无法分析织构对毛细力和范德华力分别产生的影响。针对这一问题,文中采用电感耦合等离子体(Inductively coupled plasma, ICP)刻蚀的方法在单晶抛光的硅(100)面上制备出不同直径的柱状织构,通过在大气和液体环境下进行试验,考察直径对表面粘着行为的影响规律,并探讨织构在影响毛细力和范德华力方面所起的作用。

## 1 试验部分

### 1.1 材料及制备

使用 4 英寸 N 型单面抛光的单晶硅片作为衬底,采用 ICP 深硅刻蚀技术在(100)晶面上实现柱状织构的构筑。刻蚀前需要制作 5 英寸的掩模铬

版,图 1 为在 L-Edit 软件中设计出的掩模版图。图 1(a)为 15 mm×15 mm 的试样单元,其上有不同尺寸的圆阵列(黑色方框内由于圆直径过小,只有在一定放大倍率下才能看见)。图 1(b)为试样单元在掩模版上的总体布局图。ICP 技术制备织构过程主要包括以下步骤,如图 2<sup>[12]</sup>所示。首先清洗硅片,利用兆声波和清洗液彻底清洗衬底;然后使用 EVG620 双面对准光刻机(奥地利 EVG 公司)光刻出图形,详细步骤包括熏六甲基二硅胺烷(HMDS)、匀胶、前烘、曝光、显影和后烘等,将掩模版上的图案复制到光刻胶上;利用 Helicon 刻蚀系统(日本 Anelva 公司)进行刻蚀,将曝光图形精确转移到晶圆表面,刻蚀气体 SF<sub>6</sub>,保护气体 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>;最后去胶清洗,室温干燥环境下保存。

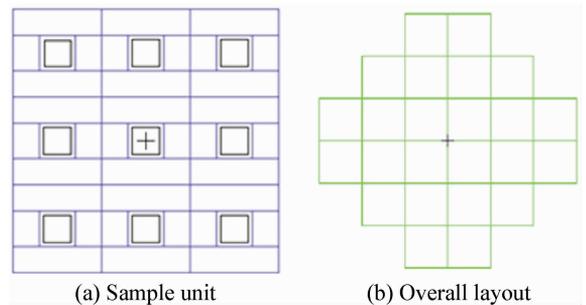


图 1 掩模版的设计图

Fig. 1 Design drawings of photolithographic mask

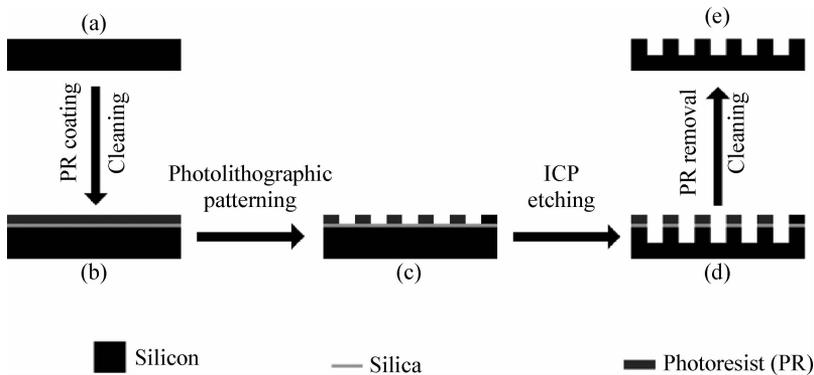


图 2 织构化硅片表面的制备过程示意图<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Schematic diagrams of the fabricating process of silicon surfaces with textures

### 1.2 试验方法

利用荷兰 FEI 公司 Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)和美国 Veeco 公司 Nanoman VS 原子力显微镜(AFM)观察织构化表面的形貌(Si 针尖,扫描频率 0.5 Hz,扫描范围 30 μm×30 μm,像素分辨率 512×512, Tap-

ping 模式),并采用 AFM 进行粘着试验。为了研究织构对粘着行为的影响,使用较大尺寸的胶状探针,即将直径为 20 μm 的聚苯乙烯球(苏州纳微科技有限公司)通过 HI-TOP 3136 无影胶粘在三角形 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 悬臂梁(瑞士 Nano World 集团)上,之后在紫外光下照射 1 h 以固化。试验所用

探针如图 3 所示。测量前需要对悬臂梁进行标定,使用热定标法(Thermal Tune Method)校准,偏转灵敏度(Deflection sensitivity)44.73 nm/V,弯曲弹性常数 0.16 N/m。粘着试验过程如图 4 所示,探针从 A 点出发向样品靠近,到达 B 点后,由于试样的吸引力使悬臂梁向下弯曲,在 C 点时探针开始接触试样,两者之间的排斥力使得悬臂梁不再向下弯曲,转而向上弯曲,之后继续下压至 D 点,然后开始返回。当探针撤回到刚开始接

触的位置时,由于粘着力作用,针尖和样品并不会立即分离,直至探针撤回至 E 点时,悬臂梁向下弯曲达到最大值,此值即为粘着力大小,针尖和样品表面随即分离,之后探针继续撤回,最后回到起始位置<sup>[10]</sup>,由此得出探针与试样表面之间的力曲线。以相同方法在  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  的范围内测量 125 次,从中读出粘着力的大小并取平均值作为最终结果。上述试验均在室温下进行,温度  $27\ ^\circ\text{C}$ ,相对湿度 55%,所测数据的偏差均在 5% 以内。

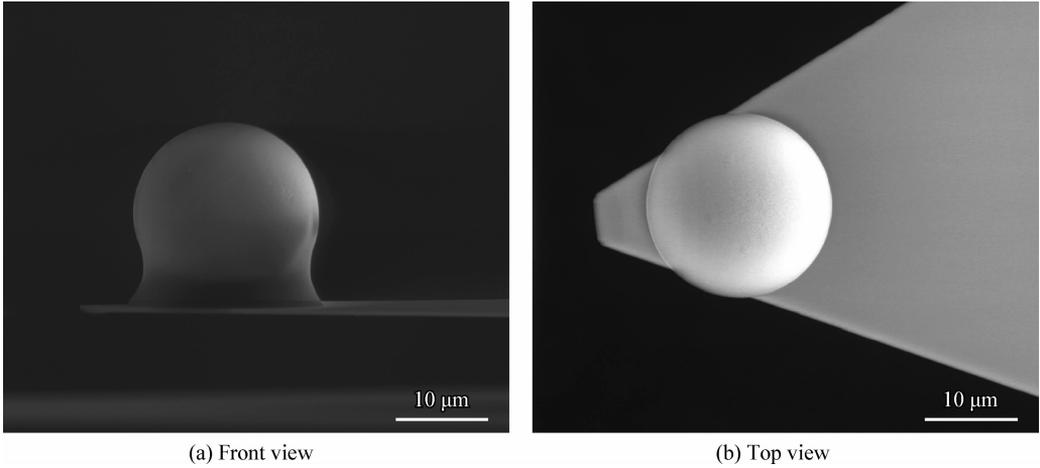


图 3 胶状探针的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of the colloid probe

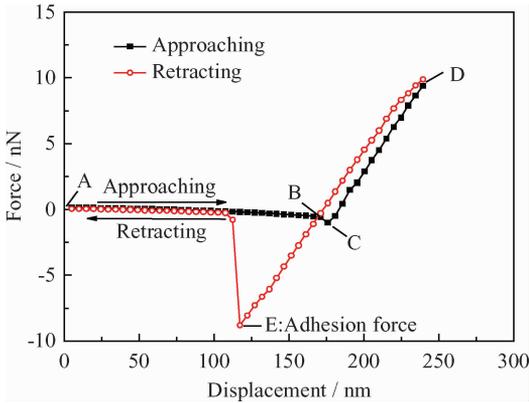


图 4 粘着测量过程中的力曲线

Fig. 4 Force-displacement curve during adhesion measurements

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构化表面的形貌表征

制备出 4 种不同直径的柱状结构化硅片表面,分别为试样 S1、S2、S3 和 S4。图 5 给出了 S4 结构化表面的 FESEM 形貌,图 6 示出了原子力显微镜测量出的结构表面的二维、三维形貌图和剖面线

图。可以看出,ICP 法在硅片表面上成功实现了均一柱状结构的构筑。根据图像可以得出结构的具体几何参数,包括直径、高度、节距等。柱状结构的表面覆盖率可通过以下公式计算得出:

$$r(\%) = NS/S_{\text{扫描}} = N\pi d^2/4S_{\text{扫描}} \quad (1)$$

式中:  $N$  为结构数量;  $d$  为直径,  $\mu\text{m}$ ;  $S$  为单个结构的面积,  $\mu\text{m}^2$ ;  $S_{\text{扫描}}$  为扫描范围,  $\mu\text{m}^2$ 。

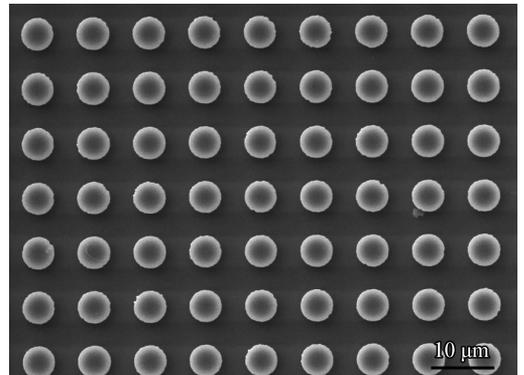


图 5 S4 结构化硅片表面的 FESEM 形貌

Fig. 5 FESEM morphology of the silicon surfaces with textures S4

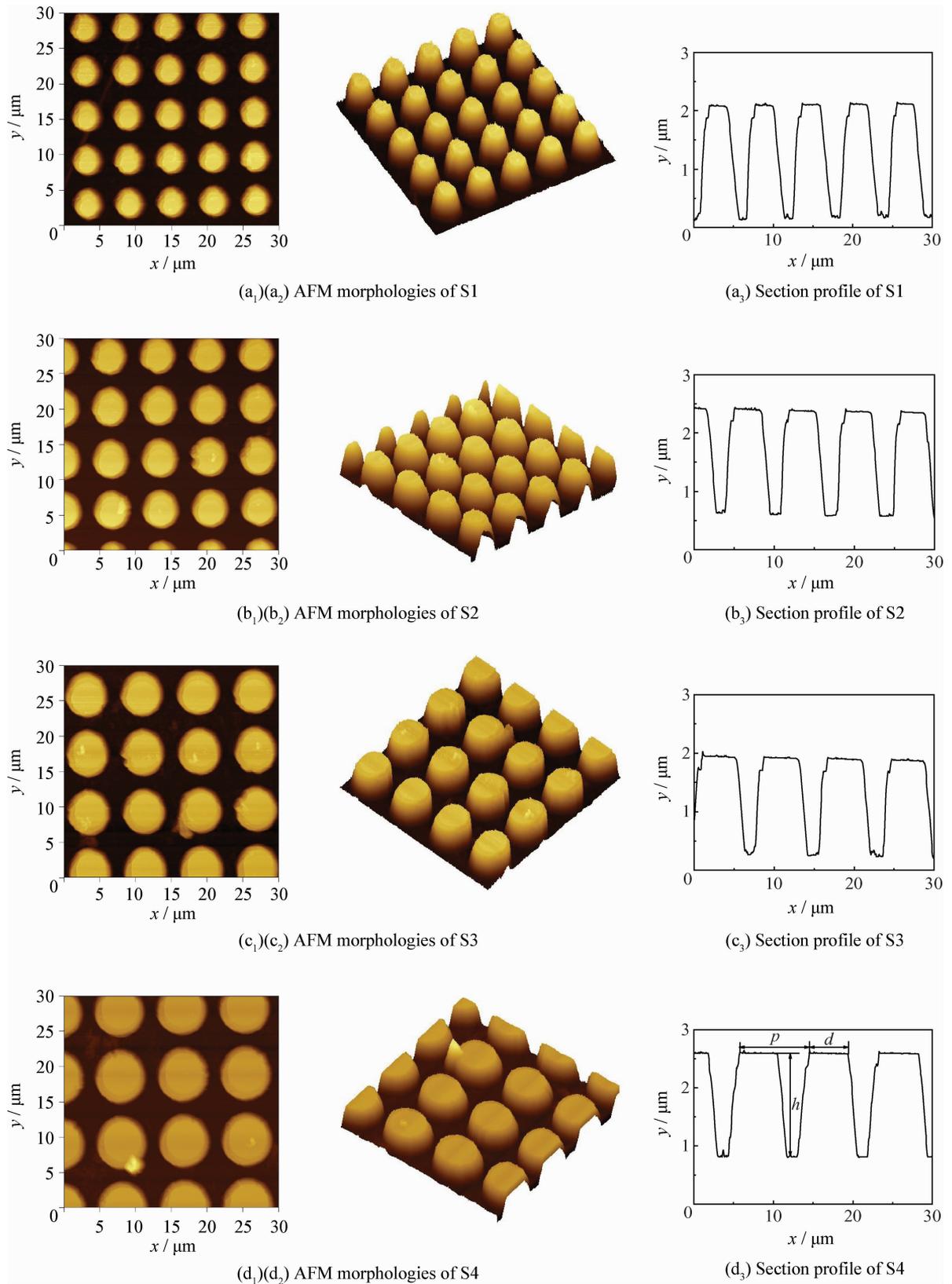


图6 柱状结构化硅片表面的原子力形貌和剖面线图

Fig. 6 AFM morphologies and section profiles of the silicon surfaces with pillar textures

根据原子力显微镜软件的分析公式(1)的计算,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,虽然 4 种结构的直径不同,但相邻结构间的距离,即  $p$  与  $d$  之间的差值,均为  $3.7 \mu\text{m}$ 。并且随着直径的增大,表面覆盖率及表面粗糙度均呈上升趋势。

表 1 柱状结构化硅片表面的几何参数

Table 1 Geometrical parameters of the silicon surfaces with pillar textures

Samples	S1	S2	S3	S4
Diameter, $d/\mu\text{m}$	2.3	3.3	4.3	5.3
Height, $h/\mu\text{m}$	1.8	1.8	1.8	1.8
Pitch, $p/\mu\text{m}$	6	7	8	9
Surface coverage, $r/\%$	12	18	23	27
Roughness, $Rq/\mu\text{m}$	0.7	0.75	0.76	0.78

### 2.2 结构化表面的粘着行为

在结构化硅片的清洗干燥过程中,截留在结构间隙处液体的表面张力会引起毛细力;受空气湿度的影响,硅片表面吸附水蒸气形成液桥也会产生毛细力。图 7 为液体毛细力的示意图,大小可通过公式(2)<sup>[11, 13]</sup>计算:

$$F_c = 2\pi R\gamma(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)N \quad (2)$$

式中: $\gamma$  为液体表面张力,  $\text{N/m}$ ;  $R$  为球体半径,  $\text{m}$ ;  $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别为液体表面与上下固体表面间的接触角,  $^\circ$ ;  $N$  为液桥形成时发生接触的粗糙峰及其周围粗糙峰的个数。

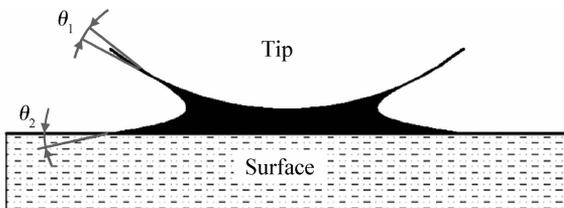
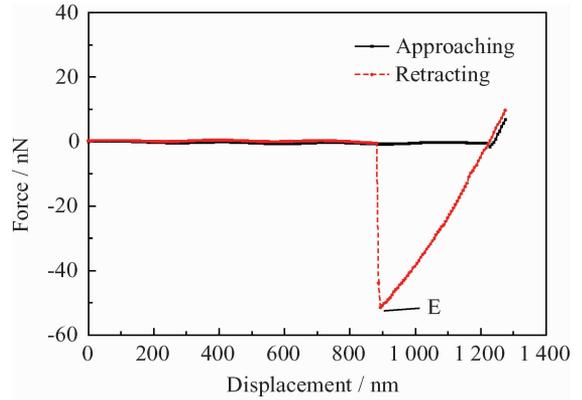


图 7 液体毛细力模型<sup>[13]</sup>

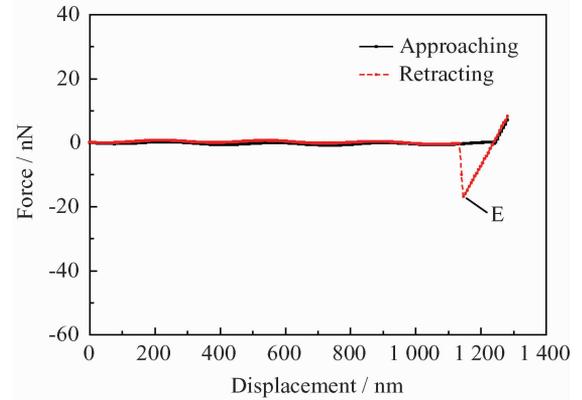
Fig. 7 Model of the liquid capillary<sup>[13]</sup>

#### 2.2.1 大气环境下表面的粘着行为

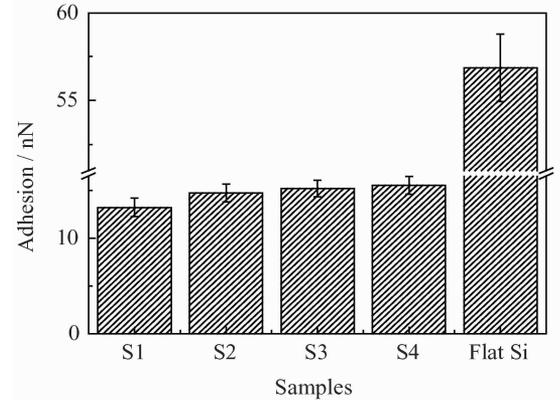
图 8 分别为大气环境下未织构面和 S4 织构面上的力曲线以及试样表面粘着力测量结果。与未织构面相比,织构面上的粘着力下降了  $73\% \sim 77\%$ ,表明表面结构起到了显著的减粘作用。当



(a) Force-displacement curve for untextured surface



(b) Force-displacement curve for textured surface S4



(c) Adhesive forces of samples

图 8 大气环境下粘着力测量

Fig. 8 Adhesion measurements in atmospheric environment

在相对平坦的硅片表面上构筑结构,实际上相当于减小了与探针尖端发生接触的表面积。原本可能与尖端发生接触的那部分表面消失了,因而接触面积相应变小。由于胶状探针的直径( $20 \mu\text{m}$ )明显大于柱状结构的尺寸及间距,所以尖端可能与多个结构同时发生接触,属于多峰接触。接触面积的降低,意味着发生接触的粗糙峰数目的减少,

真实接触面积也随之减小,进而导致粘着力下降。因此,织构面的粘着力明显低于未织构面的粘着力。其次,织构化表面的粘着力随着织构直径的增大而增大。这是因为当间距保持恒定时,增大直径相当于增大尖端与试样表面之间的接触面积,从而引起粘着力的增加。

### 2.2.2 液体环境下表面的粘着行为

上述试验均在大气室温下进行,相对湿度55%,因而毛细力和范德华力均可对粘着过程产生贡献。为消除毛细力,单独分析织构对范德华力的影响,可以在液体环境中进行试验,因为在液体环境中无法形成毛细液桥。首先通过滴管将去离子水滴在探针表面,使水滴完全淹没针尖,然后再将去离子水滴在样品表面,下降探针至针尖上的水滴与样品表面上的水滴接触时停止,这样探针与试样表面之间就完全处于去离子水环境中,之后进行粘着力的测量。同样测量125次,所测数据的偏差均在5%以内。

表2给出了两种环境下织构面与未织构面粘着力的测量结果。液体环境下由于不存在毛细作用,粘着力主要由范德华力提供,可以认为此时的粘着力即为范德华力。与未织构面相比,织构面上的范德华力减小了88%~89%,这是因为范德华力易受形貌的影响<sup>[8]</sup>,表面织构减小了接触面积,进而导致了范德华力的降低。

表2 不同环境下的表面粘着力

Table 2 Adhesive forces corresponding to different environmental conditions (nN)

Samples	Air, RT	Liquid, RT
Flat Si	56.86±1.93	23.21±0.66
S1	13.23±0.94	2.62±0.13
S2	14.75±0.92	2.69±0.13
S3	15.21±0.90	2.78±0.15
S4	15.55±0.92	2.88±0.15

### 2.2.3 两种环境下表面粘着行为的比较

将大气环境下的粘着力减去液体环境下的粘着力(即范德华力),可以得出毛细力对粘着力的贡献。由此得出大气下未织构面上的毛细力为33.65 nN,S1、S2、S3及S4织构面上作用的毛细力依次为10.61、12.06、12.43和12.67 nN。可以看出织构面上的毛细力减小了62%~68%,

表面织构同样降低了毛细力的大小。这可能与式(2)中 $N$ 的降低有关,也可能与表面织构的疏水性有关,正如赵文杰等<sup>[12]</sup>所指出的表面织构可以显著影响表面的润湿性能。织构的存在使得表面的疏水性能增强,对毛细液桥的形成产生抑制作用,从而减小毛细力。

通过比较还发现,当毛细作用被消除后,未织构面和织构面上的粘着力均表现出大幅度下降,未织构面上的粘着力下降了59%,织构面上的粘着力下降了80%~82%。可见,无论是在未织构面还是织构面上,毛细力对表面粘着力的贡献均处于重要地位。

## 3 结论

(1) 通过电感耦合等离子体刻蚀方法成功在硅片表面上实现了规则柱状织构的构筑。

(2) 柱状织构起到了显著的减粘作用,同时降低了范德华力和毛细力的大小;并且织构的直径越小,减粘效果越明显。

(3) 大气环境下,毛细力对表面粘着力的贡献占据重要地位。

## 参考文献

- [1] Hsu S M. Nano-lubrication: concept and design [J]. *Tribology International*, 2004, 37(7): 537-545.
- [2] Kim S H, Asay D B, Dugger M T. Nanotribology and MEMS [J]. *Nanotoday*, 2007, 2(5): 22-29.
- [3] Zhao W J, Wang Y, Wang L P, et al. Influence of heat treatment on the micro/nano-tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on silicon [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 361: 118-125.
- [4] Delrio F W, De Boer M P, Knapp J A, et al. The role of van der Waals forces in adhesion of micromachined surfaces [J]. *Nature materials*, 2005, 4(8): 629-634.
- [5] 纪敬虎,符永宏,华希俊,等. 45钢表面制备V形凹槽及其摩擦学特性 [J]. *中国表面工程*, 2014, 27(4): 107-111.
- [6] Ji J H, Fu Y H, Hua X J, et al. Tribological properties of 45 steel surface with V-grooves [J]. *China Surface Engineering*, 2014, 27(4): 107-111 (in Chinese).
- [7] Zhao W J, Pu J B, Yu Q Y, et al. A novel strategy to enhance micro/nano-tribological properties of DLC film by combining micro-pattern and thin ionic liquids film [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 428: 70-78.
- [8] 赵文杰,王立平,薛群基. 织构化提高表面摩擦学性能的研究 [J]. *中国表面工程*, 2014, 27(4): 107-111.

研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 622-631.

Zhao W J, Wang L P, Xue Q J. Development and research progress of surface texturing on improving tribological performance of surface [J]. Tribology, 2011, 31(6): 622-631 (in Chinese).

[8] Marchetto D, Rota A, Calabri L, et al. Hydrophobic effect of surface patterning on Si surface [J]. Wear, 2010, 268(3): 488-492.

[9] Kim J K, Lee D E, Lee W I, et al. Measurement of pull-off force on imprinted nanopatterns in an inert liquid [J]. Nanotechnology, 2010, 21(29): 295306.

[10] 张晓亮, 钟小华, 易戈文, 等. Au 纳米颗粒结构化表面的粘着和摩擦学行为研究 [J]. 摩擦学学报, 2010, 30(6): 607-613.

Zhang X L, Zhong X H, Yi G W, et al. Adhesive and fric-

tional properties of Au nanoparticle-textured surfaces [J]. Tribology, 2010, 30(6): 607-613 (in Chinese).

[11] Pham D C, Na K, Piao S, et al. Wetting behavior and nanotribological properties of silicon nanopatterns combined with diamond-like carbon and perfluoropolyether films [J]. Nanotechnology, 2011, 22(39): 395303.

[12] 赵文杰, 曾志翔, 王立平, 等. 规则结构化硅片表面的制备及其润湿行为 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 4-10. Zhao W J, Zeng Z X, Wang L P, et al. Fabrication and wetting behaviors of regular textured silicon surfaces [J]. China Surface Engineering, 2011, 24(3): 4-10 (in Chinese).

[13] Torii A, Sasaki M, Hane K, et al. Adhesive force of the microstructures measured by the atomic force microscope [C]. Micro Electro Mechanical Systems, Fort Lauderdale, FL: IEEE, 1993, 111-116.

(责任编辑: 常青)

\*\*\*\*\*

• 学术动态 •

第七届全国青年表面工程学术会议

第七届全国青年表面工程学术会议暨重庆市第二届汽车摩托车摩擦学材料先进技术与应用推进会将于 2015 年 4 月 27-30 日在重庆召开。会议由中国机械工程学会表面工程分会青年工作委员会主办, 主题为“政产学研用创新驱动—多学科交叉表面工程技术”。此次会议将通过学术活动和产品展示等交流我国青年表面工程学界在表面工程研究和应用方面取得的最新成果和进展。

会议征文范围包括表面工程研究和应用的各个方面, 主要专题(不限)如下: ①表面工程基础理论、表界面科学; ②物理气相沉积和化学气相沉积薄膜技术; ③电/化学沉积、阳极/微弧氧化等液相表面处理技术; ④喷涂及自动化表面工程技术; ⑤化学表面热处理、三束材料表面改性技术; ⑥氮化、渗碳、三束等材料表面改性技术; ⑦功能薄膜(光、电、磁功能薄膜); ⑧有机涂层技术; ⑨分子薄膜、微纳表面工程; ⑩摩擦、磨损与润滑; ⑪腐蚀与防护技术; ⑫生物表面工程; ⑬其它表面工程相关研究。

会议征集的论文将印制非正式出版的论文/论文详细摘要文集, 2015 年 3 月 20 日前请将论文详细摘要或论文主要内容电子版通过 E-mail 发至大会秘书组(qnbgh2015@qq.com), 请注明会议论文。

会议秘书处联系方式: 杨钦(15023070260); 联系地址: 重庆市北碚区水土镇水土高新园方正大道 266 号中科院重庆绿色智能技术研究院(400714)

(摘自 中国机械工程学会表面工程分会网)