



# 面向原子级表面制造的等离子体诱导原子选择刻蚀技术

张翊, 吴兵, 张临风, 邓辉\*

南方科技大学工学院机械与能源工程系, 深圳 518055

\* E-mail: dengh@sustech.edu.cn

收稿日期: 2021-12-18; 接受日期: 2022-04-08; 网络版发表日期: 2022-05-30

国家自然科学基金重点项目(批准号: 52035009)和国家自然科学基金青年科学基金项目(批准号: 52005243)资助

**摘要** 制造正从以经验技能为基础的制造I和以经典理论为基础的制造II迈向以量子理论为基础的制造III。尽管制造的这三个范式出现在不同历史阶段,但它们将并存,甚至在未来可遇见的时期内,制造II还依然起主导作用。其中制造III的核心领域将是原子及近原子尺度制造(ACSM),涵盖制造的精度、结构尺寸及材料去除、迁移、增加的尺度。原子级的表面制造是ACSM发展的一个重要领域。本文将介绍一种基于等离子体诱导原子选择刻蚀原理(plasma-induced atom-selective etching, PASE)的原子级表面制造技术。晶体表面不同成键状态的原子在等离子体刻蚀反应中具有不同的反应优先等级,而这种反应优先级的调控可通过改变等离子体活性粒子成分、浓度、温度等来实现。因而,PASE技术可以选择性去除材料表面的多余原子,并最终实现原子级表面的创成。PASE技术已成功应用于Si, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等硬脆单晶材料的抛光,采用CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>等离子体,可直接实现上述材料研磨表面(S<sub>a</sub>>100 nm)的抛光,并高效率获得埃米级表面(S<sub>a</sub><0.5 nm),实现了原子级表面的制造。

**关键词** 原子及近原子尺度制造, 原子选择刻蚀, 超精密加工, 等离子体

## 1 引言

人类文明的进步往往伴随着加工精度的发展。从石器时代到第四次工业革命,加工精度从基于手工的厘米、毫米量级进步到基于自动化机械的微米、纳米量级<sup>[1,2]</sup>。在当前的工业生产中,对于加工精度具有最高等级要求的莫过于集成电路制造。现代最为先进的光刻技术已经可以实现基于5 nm的技术节点芯片的量产,而台积电(台湾积体电路制造股份有限公司)也已

经宣布会在2022年实现3 nm技术节点芯片制造工艺的商业化<sup>[3]</sup>。上述技术节点的达成,与单点金刚石车削(single point diamond turning, SPDT)、磁流变抛光(magnetorheological finishing, MRF)、离子束加工(ion beam figuring, IBF)等超精密加工技术向纳米级和埃米级精度制造的突破式发展密不可分<sup>[4]</sup>。伴随着电子芯片制造的特征尺寸向其物理极限的不断逼近,以及诸如量子芯片等下一代核心器件的快速发展,加工精度的评价在面形误差和粗糙度之外引入了原子排列这一

引用格式: 张翊, 吴兵, 张临风, 等. 面向原子级表面制造的等离子体诱导原子选择刻蚀技术. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 882-892  
Zhang Y, Wu B, Zhang L F, et al. Atomic surface manufacturing based on plasma-induced atom-selective etching (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 882-892, doi: 10.1360/SST-2021-0584

关键指标. 目前, 众多学者正在以完美的原子排列为目标, 探索实现极限加工精度的方法和工艺. 天津大学房丰洲教授<sup>[1,2]</sup>提出, 原子及近原子尺度制造(atomic and close-to-atomic scale manufacturing, ACSM)是制造技术发展的下一阶段, 即制造对象与过程直接作用于原子, 材料在原子量级去除、转移或增加, 并提出了一种利用表面改性和光子辅助在原子和接近原子尺度上去除硅材料的新方法<sup>[5]</sup>. 其中, ACSM一个重要发展领域即为原子级的表面制造. 在理想情况下, 一个完美表面的所有原子都位于同一层晶面内, 这种理想表面具有最低的粗糙度, 也是精密加工方法与工艺研究的终极追求<sup>[6]</sup>. 如前所述, 原子级表面将在众多领域发挥重要作用, 如高技术节点芯片制造、量子芯片制造、材料本征性质研究、表面原子级反应机制研究和纳米摩擦学等<sup>[7-9]</sup>.

材料表面的原子排列规律往往取决于该表面的制造方法. 在传统的机械作业材料去除工艺中, 亚表面损伤(sub-surface damage, SSD)的引入是实现原子级表面制造的障碍之一. 基于机械应力作用的材料去除过程通常包含脆性去除和塑性去除两部分. 脆性去除会导致裂纹的出现, 并引入较深的SSD层, 因此在超精密加工中往往希望避免脆性材料去除模式<sup>[10]</sup>. 目前, 最常见的解决思路是控制单次去除量的深度. 具体而言, Bifano等人<sup>[11]</sup>发现陶瓷材料在一个特定的切深 $d_c$ 的条件下会发生脆性-塑性转变, 如式(1)所示:

$$d_c = 0.15(E/H)(K_C/H)^2, \quad (1)$$

式中,  $E$ 是材料弹性模量,  $K_C$ 是断裂韧性,  $H$ 是维氏硬度. 系数项由材料性质决定, 0.15适用于大部分陶瓷材料. 当单个磨粒的切深小于 $d_c$ 时, 裂纹扩展的能量将大于塑性形变所需要的能量, 因而该条件下塑性去除占主导地位, 从而能够抑制裂纹产生, 提高表面质量<sup>[11]</sup>.

基于上述原理, 多种基于微小体积去除的超精密加工方法应运而生, 包括MRF<sup>[12]</sup>、弹性发射加工(elastic emission machining, EEM)<sup>[13]</sup>、化学机械抛光(chemical mechanical polishing, CMP)<sup>[14]</sup>、IBF<sup>[4]</sup>等. 其中, MRF, EEM, CMP分别使用磁流变液带、液膜和聚氨酯抛光垫来负载磨粒, 这种柔性的磨粒负载方式能减少单个磨粒的受力集中, 将切深控制在 $d_c$ 以内. 同时, CMP中的化学成分可以通过化学改性降低材料表面硬度, 增大 $d_c$ 的容许范围, 进一步降低材料发生脆性去

除的可能性. IBF使用氩离子轰击以实现材料的去除, 这种非接触式的方法不涉及磨粒的直接作用, 通过控制离子的加速能量可进一步降低损伤出现的可能.

上述方法虽能实现原子级表面粗糙度, 但其基于塑性变形的材料去除原理势必会导致加工后的表面存在形变层与残余应力<sup>[15]</sup>. 同时, 上述方法的材料去除源于磨粒的磨损作用, 材料去除量均远超原子量级. 因此, 从表层原子的排列来看, 上述方法在获得原子级完美表面尚有难度. 此外, 趋于纳米量级的超小切深也让材料去除率变得极低. 为了克服上述机械加工手段的极限精度问题, 基于化学刻蚀的非常规加工手段被相继提出. 化学刻蚀可以分为湿法刻蚀和干法刻蚀, 其中, 以等离子体刻蚀为代表的干法刻蚀技术具有效率高、稳定性好、可实现数控加工等优势, 受到广泛关注.

等离子体刻蚀是通过等离子体中活性粒子与材料表面原子发生化学反应, 生成挥发性产物从而实现材料去除的过程. 目前, 真空环境的等离子体刻蚀技术已被广泛应用于半导体制造的光刻工艺<sup>[16]</sup>. 近年来, 基于大气等离子体刻蚀反应的超精密加工技术取得了一系列进展, 包括哈尔滨工业大学王波教授等人<sup>[17]</sup>研究的大气等离子体射流(atmospheric pressure plasma jet, APPJ)加工技术、国防科技大学戴一帆教授<sup>[18]</sup>所研究的电弧强化等离子体加工技术(arc-enhanced plasma machining, AEPM)、美国Lawrence Livermore国家实验室所研究的反应原子等离子体(reactive atom plasma, RAP)技术<sup>[19]</sup>、德国莱布尼茨表面改性研究所研究的等离子体射流加工(plasma jet machining, PJM)技术<sup>[20]</sup>以及日本大阪大学Yamamura<sup>[21]</sup>所研究的等离子体化学蒸发加工技术(plasma chemical vaporization machining, PCVM)等.

上述技术以等离子体刻蚀所形成的高斯形刻蚀坑作为单位去除函数, 对等离子体加工轨迹和驻留时间进行精密控制, 实现样品表面不同位置材料的差异化去除, 最终实现高精度面形控制加工. 由于大气条件下活性基团具有短自由程高频碰撞的特点, 大气等离子体的刻蚀过程通常被认为是各向同性的<sup>[22]</sup>, 其在材料表面高点与低点位置的去除效率几乎无差异. 因此, 基于大气等离子体刻蚀来获得原子尺度超光滑表面还鲜见报道. 由于大气等离子体刻蚀反应的超高反应活性、较大的热涨落以及产物在基底表面的沉积等对刻

蚀过程造成的扰动, 以上方法在加工超光滑表面时容易出现粗糙度恶化的情况<sup>[23,24]</sup>.

PCVM等面形加工技术都聚焦于等离子体的宏观去除行为, 而对等离子体作用于材料表面的原子尺度反应机理鲜有研究. 为了基于等离子体蚀刻技术实现原子级表面制造, 研究材料表面原子的蚀刻去除过程尤为重要. 本文在深入研究等离子体的原子级蚀刻行为和机理的基础上, 介绍了一种基于等离子体的原子选择性蚀刻(plasma-induced atom-selective etching, PASE)技术, 以实现单晶材料的原子级超平滑表面制造. 对于单晶材料而言, 其粗糙表面可视为由成键状态不同的大量原子杂乱分布构成, 不同成键状态的原子活化能存在差异, 活化能较小的原子具有较高的反应速率从而被优先刻蚀. 基于阿伦尼乌斯公式可知, 这种原子间刻蚀速率的差异可通过等离子体参数进行调控. 因此, 可以通过等离子体实现材料表面原子的选择刻蚀, 最终形成所有表面原子均处于同样成键状态的等势表面, 也即获得原子级完美表面. 本文将介绍PASE技术的原子级表面创成原理、PASE实验装置及抛光特性、单晶硅及其他单晶材料的PASE抛光过程与工艺, 最终对该技术未来的发展进行展望.

## 2 PASE的基本原理

为了理解PASE的原理, 其核心是理解材料表面的原子排列结构. 对于单晶材料而言, PASE的前道工艺通常是磨削或研磨等加工过程. 其初始粗糙表面自上而下包括非晶层、晶粒细化区、裂纹以及位错和应力区. 在等离子体刻蚀过程中, 上述SSD层需被完全去

除. 而在SSD层被刻蚀去除后, 其粗糙表面可理解为在某一完美晶面上有许多杂乱分布的多余原子或原子层, 如图1所示. 根据成键状态的不同, 上述粗糙表面的原子可以分为两类: 位于台阶端部的原子以及位于台阶面内的原子. 当等离子体刻蚀发生于台阶端部时, 端部原子的逐一去除将使刻蚀反应沿着台阶面的方向进行, 这种刻蚀可被视为材料的横向去除. 同理, 当刻蚀反应发生于面内原子时, 反应的进行将使材料实现纵向的去. 由于端部原子和面内原子成键状态不同, 其反应活性势必存在差异, 而反应活性的差异将直接导致等离子体刻蚀速率的不同. 通过改变等离子体刻蚀反应的发生条件, 材料的横纵刻蚀速率差异可被精确调控.

当横向刻蚀速率远大于纵向刻蚀速率时, 整个等离子体刻蚀过程将以材料的横向去除为主, 构成表面粗糙度来源的多余原子层台阶可被迅速去除. 理论上, 当完美晶面上所有多余原子台阶都被去除后, 将获得一个趋近于完美的完整晶体表面. 该表面所有原子均规则排列, 其表面粗糙度也将会大幅降低至埃米甚至亚埃米量级, 也即获得了完美原子级表面.

实现上述抛光机理的关键在于选择性地去除构成表面粗糙度来源的多余原子, 也即图1中的台阶端部原子. 通过尽可能地扩大端部原子与面内原子刻蚀速率的差异, 端部原子可被优先快速去除, 最终达到消除所有原子级台阶结构, 获得原子级表面的目的.

## 3 面向单晶硅的PASE机理与装置

单晶硅是目前应用最为广泛的半导体材料. 良好

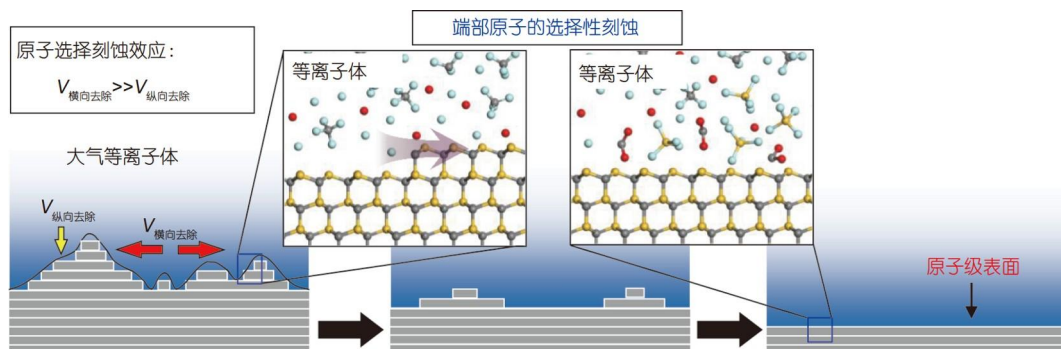


图1 PASE获得原子级表面的原理示意图

Figure 1 Schematic mechanism of PASE for achieving atomic surface.

的硅晶圆表面质量对于制造高性能的硅基半导体器件是不可或缺的. 同时, 硅是由单一元素构成的单晶材料, 与化合物半导体相比更加容易进行量化机理分析. 因此, 本研究以单晶硅为例, 通过阿伦尼乌斯公式的相关计算来说明PASE技术获得完美单晶硅表面的原理及其原子级演变过程.

如图2(a)所示, 对于单晶硅而言, 其原始粗糙表面的硅原子位置, 根据原子悬空键数量的不同可分为三种位点: 拥有一个悬空键的1位点、拥有两个悬空键的2位点和拥有三个悬空键3位点. 等离子体刻蚀单晶硅的化学反应过程可简化为如下化学反应方程式.



在上述反应过程中, 等离子体中的氟原子依次与硅原子结合, 生成 $\text{SiF}_x$ 结构. 随着反应的进行, 越来越多的氟原子被吸附,  $x$ 从1逐步增加到4. 当 $x$ 等于4时, 生成的 $\text{SiF}_4$ 将以气态形式从硅基体表面气化解离, 从而实现硅原子的去除. 鉴于单晶硅表面不同位点硅原子的悬空键数量不同, 可合理推测其刻蚀速率, 即生成 $\text{SiF}_4$ 的速率, 将存在一定差异. 为了量化不同位点的硅原子刻蚀难度的差异, 使用密度泛函理论(density functional theory, DFT)对含氟等离子体刻蚀硅原子的过程进行仿真.

计算得到位点1、位点2和位点3的硅原子通过吸附氟原子生成 $\text{SiF}_4$ 的解离过程需要的活化能分别为

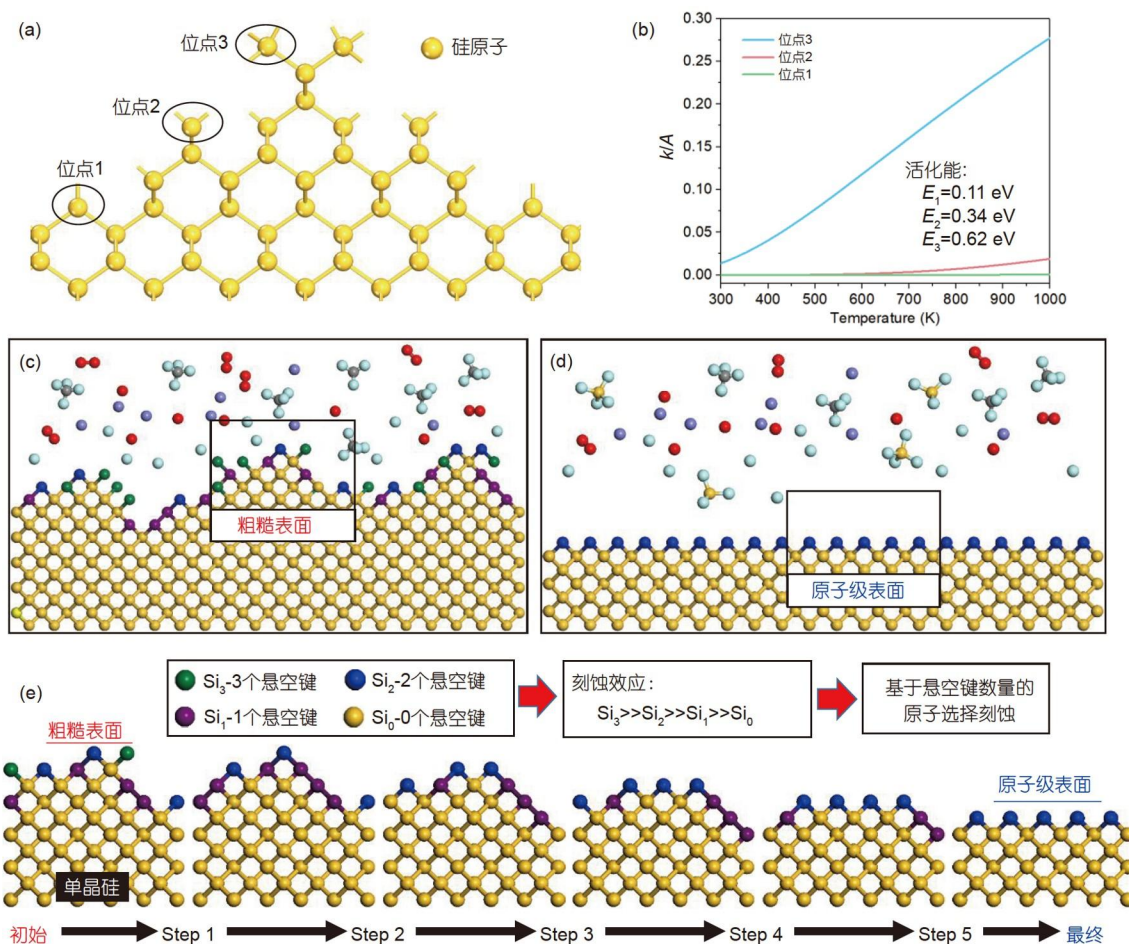


图2 应用于单晶硅的PASE原理示意图. (a) 单晶硅表面3种原子位点示意图; (b) 3种位点硅原子 $k/A$ 值随温度变化的曲线; (c) 粗糙的单晶硅表面原子结构示意图(忽略了氧化层和非晶层等); (d) PASE抛光后的单晶硅原子级表面示意图; (e) PASE抛光单晶硅的逐步选择过程示意图

Figure 2 Schematic mechanism of PASE applied to Si. (a) Three types of atom sites on Si face; (b)  $k/A$  curves of different atom sites with the variation of temperature; (c) schematic atomic structure on a rough Si surface (with oxide layer and amorphous layer ignored); (d) schematic atomic structure of PASE-processed Si surface; (e) the steps of atom-selective etching in PASE.

0.62, 0.34和0.11 eV. 对于等离子体刻蚀单晶硅这一化学反应过程, 可采用阿伦尼乌斯公式描述其反应速率与活化能之间的关系, 如式(3)所示<sup>[25]</sup>:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (3)$$

式中 $k$ 是速度常数,  $A$ 是指前因子,  $E_a$ 为活化能,  $R$ 为摩尔气体常数,  $T$ 是绝对温度. 根据阿伦尼乌斯公式可知, 反应速率由活化能和绝对温度决定. 在等离子体状态一定的情况下, 指前因子 $A$ 是常数, 因此可以用 $k/A$ 表示式(3)中和温度相关部分的变化情况.

上述3种位点的 $k/A$ 随温度的变化关系如图2(b)所示. 据此可知,  $k/A$ 的差异随着温度升高迅速增大. 这说明伴随温度的上升, 不同位点硅原子的反应速率的差异会迅速增加, 由此, 基于等离子体来实现单晶硅表面原子的选择性刻蚀是可行的. 图2(c)~(e)展示了PASE抛光单晶硅的原子尺度演变过程. 对于如图2(c)所示的一个粗糙的表面而言, 拥有3个悬空键的硅原子将被最优先刻蚀, 其次是拥有2个悬空键的硅原子, 最后是拥有1个悬空键的硅原子. 图2(e)展示了一个局部区域被抛光的步骤, 该区域的表面原子在经历了5步PASE过程后, 表面所有硅原子均具有2个悬空键. 此时, 表面所有原子都拥有相同的成键状态, 表面原子在与F原子反应时处于等势地位, 无差别被刻蚀去除. 如图2(d)所示, 最终获得的表面即为没有任何多余原子的完美单晶硅表面.

为了实现上述PASE抛光过程, 需开发一种具有高温与高活性粒子浓度特性的等离子体源, 而大气压感应耦合等离子体(atmospheric pressure inductively coupled plasma, AP-ICP)符合上述要求. AP-ICP通过电磁感应把能量输入等离子体, 由于存在较大的感应电流, 欧姆加热效应使得AP-ICP的气体温度可达数千摄氏度. 相比于电容耦合等离子体, AP-ICP的气体解离也更加充分, 高浓度的活性粒子甚至可以在没有外加偏压的情况下实现材料的快速去除. 同时由于AP-ICP工作于大气压环境, 其活性粒子平均自由程极短, 粒子因加速所得到的动能较低, 因此可避免真空等离子体加工过程中因离子轰击效应而引入的表面损伤与污染.

研究所使用的PASE技术原型装置如图3所示. 图3(a)为装置的结构示意图, 设备主体由气体供应系统(主要是 $CF_4$ 和 $O_2$ )、射频电源及匹配器、炬管、载

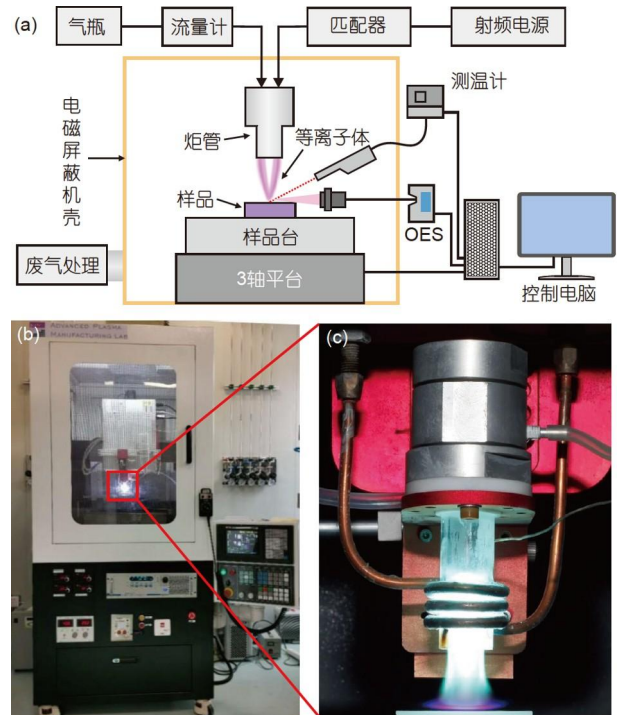


图3 PASE技术的原型装置. (a) PASE原型装置结构示意图; (b) 原型装置的实拍图; (c) 原型装置中等离子体激发状态下的实拍图

Figure 3 The prototype PASE setup. (a) Schematic of PASE setup; (b) photo of the prototype PASE setup; (c) photo of AP-ICP plasma.

物台及数控三轴平台构成. 整个等离子体激发系统被安装在电磁屏蔽机壳内, 以屏蔽电磁辐射, 同时该装置接有抽风系统和废气处理系统. 此外, PASE装置还配备外接测温计和光学发射光谱仪(optical emission spectrometry, OES), 进行温度和等离子体活性粒子成分与浓度的测量. 以上PASE原型装置与一般的AP-ICP刻蚀机器的不同之处在于, 为了获得实现原子选择刻蚀所需要的高温环境, 该装置采用了由泡沫氧化铝制作而成的耐高温隔热样品台, 从而最大限度地维持了等离子体诱导原子选择性刻蚀所需要的高温条件. 原型机的实物图及AP-ICP等离子体的激发相片如图3(b)和(c)所示.

#### 4 单晶硅的PASE抛光工艺研究

首先使用研磨后的单晶硅进行了PASE抛光效果测试, 其结果如图4所示. 在图4(a)中, ①为原始研磨片, ②为PASE静态抛光2 min后的样品. 对比可知, 经过2 min的PASE处理, 原本均匀的研磨样品中心形成了

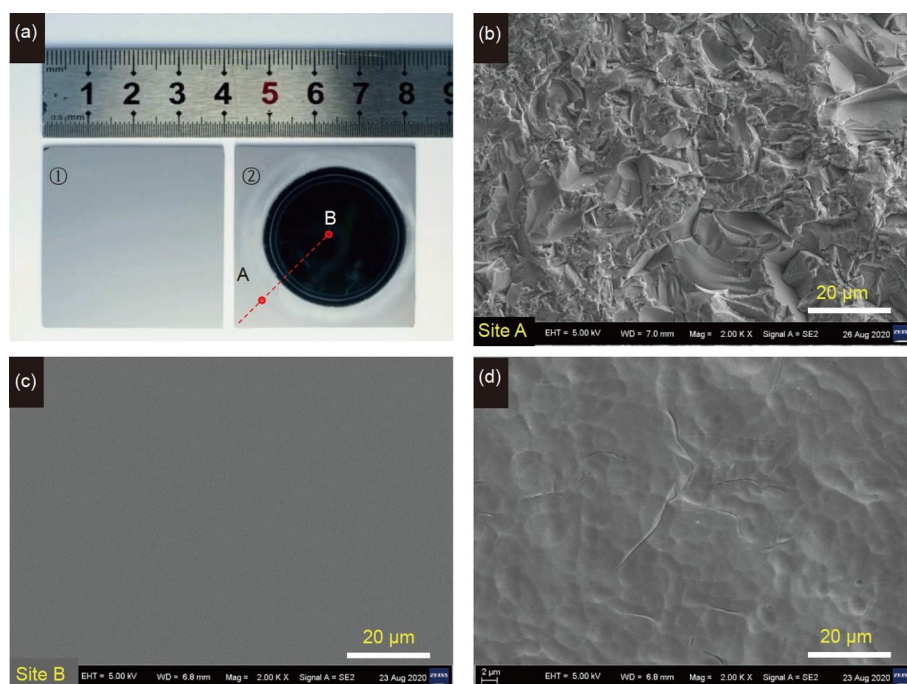


图4 (网络版彩图) 单晶硅研磨样品PASE定点刻蚀结果. (a) 前后对比的光学照片; (b) 区域A和(c) 区域B的扫描电子显微镜图; (d) 用相同条件刻蚀20 s后的中心区域扫描电子显微镜图

Figure 4 (Color online) Results of static PASE applied to Si processed by lapping. (a) Photos of Si substrates before and after PASE; (b) SEM image of site A; (c) SEM image of site B; (d) SEM image of the PASE-processed area with duration of 20 s under the same conditions.

直径约30 mm的光滑亮斑. 图4(b)和(c)为扫描电子显微镜观察下的区域A和区域B的微观形貌, 可以发现未被等离子体刻蚀的区域A呈现出典型的研磨表面形貌, 由脆性去除引起的贝壳状断裂区域清晰可见, 而在经等离子体选择性刻蚀后的区域B中, 所有的研磨形貌都被完全去除, 获得了光滑的单晶硅表面. 以上结果表明, 等离子体诱导原子选择性刻蚀技术可以实现单晶硅的高效抛光. 为了对PASE抛光过程进行进一步分析, 在保持其他条件不变的前提下, 把等离子体处理时间缩短至20 s, 以展示其抛光的中间状态, 其结果如图4(d)所示. 可以发现, 相比于图4(b), 20 s时间的PASE处理让材料表面的锐利边缘全部消失, 刻蚀表面依旧可以发现少量裂纹. 值得说明的是, 在低温等离子体的刻蚀过程中, 通常会因为等离子体的各向同性刻蚀规律而导致裂纹横向扩展变宽, 而在PASE抛光中间状态, 裂纹并未呈现扩展状态, 这也充分说明PASE抛光单晶硅的机理是“自上而下”的原子选择刻蚀模式.

进一步对PASE抛光单晶硅的粗糙度和材料去除率(material removal rate, MRR)进行了表征与测算. 由于所使用的等离子体炬口径较小(直径20 mm), 为了让

样品在抛光过程中被等离子体完全覆盖, 实验中使用了边长为10 mm的单晶硅研磨片, 并使用静态刻蚀的模式. 图5(a)为研磨后的单晶硅表面的AFM图. 从图中可以看到有很多脆性去除造成的锋利断裂口, 该表面粗糙度为 $S_a$  173 nm. 图5(b)为抛光5 min后单晶硅表面AFM图, 粗糙度显著降低至 $S_a$  0.41 nm, 即获得了超光滑的单晶硅表面. 图5(c)展示了PASE抛光过程中粗糙度随抛光时间的变化规律. 可以发现, 2 min内粗糙度即从原始表面的百纳米量级降低至亚纳米量级, 并在5 min内收敛至 $S_a$  0.5 nm以下. PASE抛光原理指出, 构成表面粗糙度来源的原子将在刻蚀过程中被优先去除, 因而PASE展现出极高的粗糙度由百纳米级向亚纳米级转化效率. 值得一提的是, 在常规晶圆制造工艺中, 磨削后的晶圆通常要经历研磨、机械粗抛、机械精抛和化学机械抛光等诸多流程, 最后才能获得亚纳米级晶圆表面. 而PASE技术可以直接将研磨表面高效率转化为亚纳米级表面, 这是PASE与传统晶圆抛光工艺相比的重要优势.

图5(d)为PASE抛光单晶硅不同晶面时的效率对比. 在湿法刻蚀中, 单晶硅不同晶面的刻蚀速率是有显

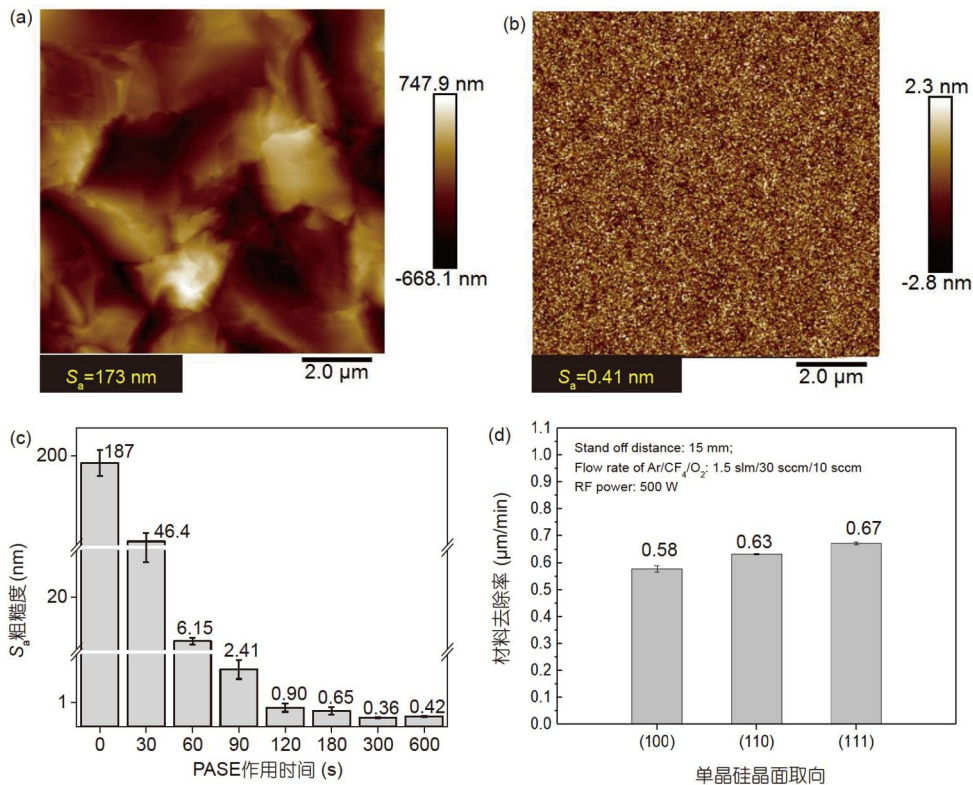


图5 PASE抛光单晶硅。(a) 单晶硅研磨片的表面AFM图; (b) PASE抛光后的单晶硅表面AFM图; (c) PASE过程中表面粗糙度随着加工时间的变化; (d) 不同晶向的单晶硅的刻蚀速率

Figure 5 PASE of Si. (a) AFM image of the original lapped surface; (b) AFM image of the PASE-processed surface; (c) roughness variation during PASE; (d) MRRs of Si with different orientations.

著差异的. 而在PASE过程中, 单晶硅的(100), (110)以及(111)晶面的抛光效率并未有显著差异. 其原因在于, 一旦PASE的抛光效果有所显现后, 表面所有原子均处于等势状态且刻蚀效率一致, 因而刻蚀速率取决于等离子体中活性氟原子的浓度, 而与晶面无直接关系. 这一结果也间接支持了所假设的PASE抛光机理.

为了进一步观察PASE抛光对消除SSD的作用, 研究了单晶硅(100)在PASE前后的亚表面特性. 通过对抛光前后的单晶硅样品进行聚焦离子束制样和透射电子显微镜观察, 获得了截面的透射电子显微镜图, 如图6所示. 在进行FIB制样前, 2个样品均用碳笔涂覆了碳膜, 然后依次使用电子束沉积和离子束沉积的方式形成了两层铂镀层, 以保护样品最表面的几层原子结构在聚焦离子束制样时不会被离子束轰击而造成破坏. 其中, 由于碳的相对原子质量比铂和硅更小, 碳保护层在透射电子显微镜下会更明亮, 如图6(a)和(c)所示. 原始研磨片表面剖视图如图6(a)所示, 可以看到表面以

下有高度形变的SSD层, 具有由研磨过程引起的裂纹、应变、崩边等特征. 图6(b)展示了研磨片表面的高分辨透射电子显微镜图, 可以看到亚表面分布有位错和微裂纹, 且衬度极不均匀, 说明可能有应变的存在. 图6(c)是单晶硅研磨片经过2 min定点PASE处理后的样品. 可以看到该样品表面非常平整, 所有的亚表面损伤层都已被去除. 图6(d)是PASE抛光后样品的高分辨透射电子显微镜图, 可以看到该样品观察不到任何位错或微裂痕. 与图6(b)相比, 图6(d)中样品的衬度非常均匀, 说明局部的应变得到了有效消除. 此外, PASE抛光的样品表面有一层大约2 nm厚的氧化层, 可能的原因是PASE结束后由等离子体引入的高温所造成的热氧化及自然氧化.

在原子级表面制造领域, 大面积的原子级表面的制造具有极大的挑战性. 为了验证PASE在大面积原子级表面制造领域的应用潜力, 本研究将PASE与数控扫描相结合用以加工2 inch单晶硅晶圆, 并最终获得了大

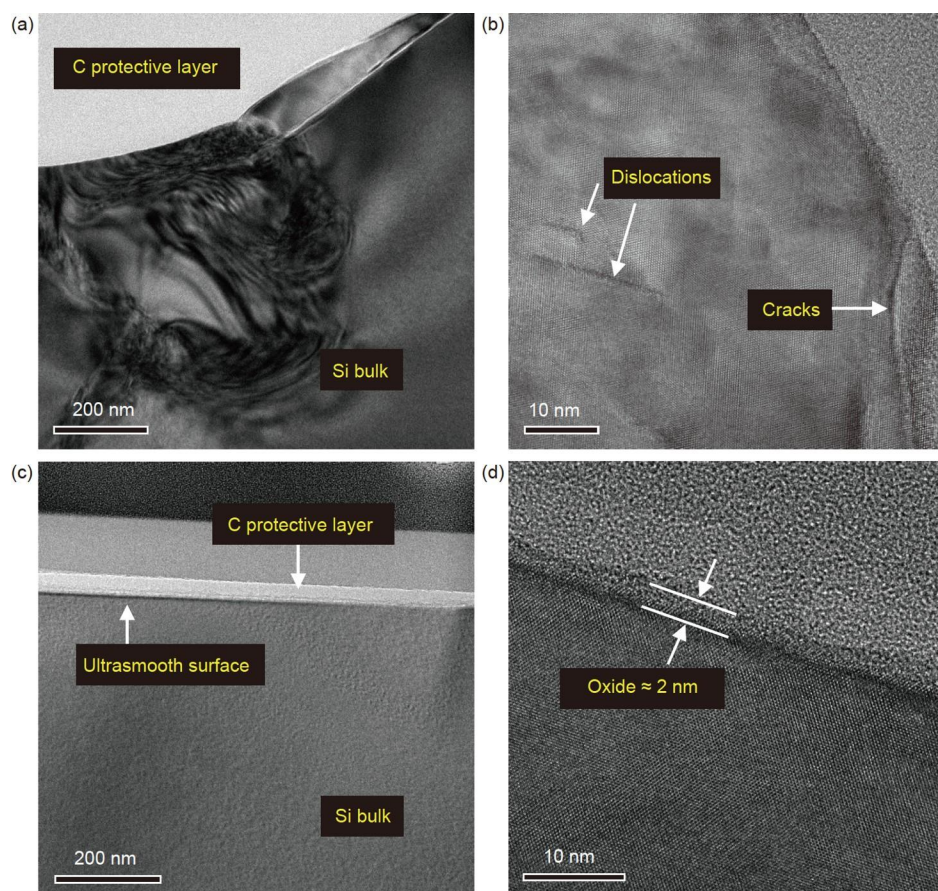


图 6 PASE抛光前后的单晶硅截面的透射电子显微镜图<sup>[26]</sup>. (a) 原始研磨单晶硅样品; (b) 研磨样品表面高分辨图; (c) PASE抛光后的单晶硅样品; (d) PASE抛光后样品表面高分辨图

Figure 6 TEM images of Si before and after PASE [26]. (a) Original lapped sample; (b) HRTEM image of the lapped surface; (c) PASE-processed surface; (d) HRTEM image of the polished surface.

面积的原级光滑表面, 整个过程耗时约20 min. 图7展示了PASE抛光2 inch硅晶圆研磨片的前后对比图. 可以发现, 抛光后的晶圆表面呈现出显著的镜面效果, 对该表面不同位置进行AFM测量后发现, 该表面不同位置的 $S_a$ 粗糙度均低于1.0 nm. 由此说明将PASE与数控扫描加工相结合, 可使PASE具备实现大尺寸样品原子级表面制造的能力.

作为一种无磨粒作用的超光滑表面制造技术, PASE可否抛光其他材料是检验其研究与开发价值的重要指标. 对于任何表面而言, 其本质上均是由多种成键状态原子所构成. 根据PASE的原理可知, 成键状态的差异就会带来等离子体刻蚀效率的差异, 而等离子体参数的调控可以将这种差异巨大化, 从而实现原子的选择性去除, 最终形成超光滑表面. 也即PASE在理论上实现多种材料的超精密抛光可行性. 为了验证

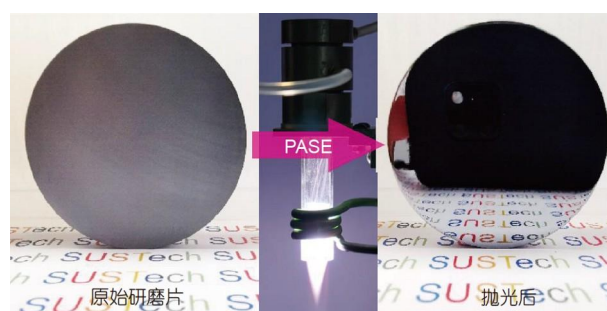


图 7 扫描式PASE工艺抛光2 inch硅晶圆的效果图

Figure 7 Photos of a 2 inch Si wafer before and after polishing by PASE with numerically controlled scanning.

PASE的通用性, 本研究进一步使用典型PASE工艺对单晶碳化硅(4H-SiC)和单晶氧化铝( $Al_2O_3$ )两种难加工单晶材料进行了抛光实验, 其结果如图8所示. 与单晶

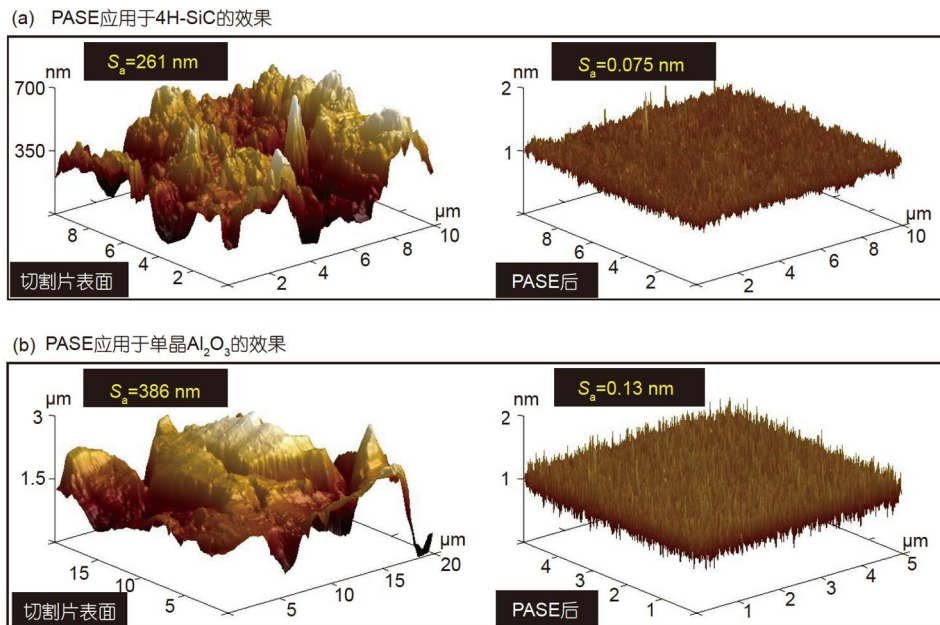


图 8 PASE抛光4H-SiC和单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前后的AFM形貌图  
Figure 8 AFM images of 4H-SiC and single crystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  before and after PASE.

硅类似, 抛光实验使用了这两种材料的边长为10 mm的切割片, 因而粗糙度较高. 经过5 min的PASE抛光处理后, 两种样品的粗糙度都降低到了原子量级. 特别是对于4H-SiC而言, 抛光表面的 $S_a$ 低于0.1 nm, 优于CMP等现有晶圆抛光工艺. 同时, 实验测得了两种材料材料去除效率, 其中, 4H-SiC时PASE抛光的MRR为 $30 \mu\text{m}/\text{min}$ , 而单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的MRR为 $25 \mu\text{m}/\text{min}$ , 两者均远高于商业化CMP的抛光效率. 无论是单晶硅、4H-SiC还是单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PASE面向单晶材料的原子级表面制造能力得到了充分证明, PASE是否可以实现非晶材料和多晶材料的抛光, 还有待进一步研究.

## 5 结论与展望

原子及近原子尺度制造ACSM被认为是制造技术发展的下一阶段. 本文所介绍的PASE技术是一种可以广泛应用于单晶材料的原子级表面制造技术, 其本质原理在于等离子体对表面原子的差异化刻蚀行为.

以单晶硅为加工对象, 详细阐述了基于PASE技术获得原子级单晶硅表面的原理及过程. 单晶硅表面的3种位点硅原子活化能不同, 因而具有不同的刻蚀反应速率. 等离子体的工艺参数, 可对刻蚀速率的差异进

行调控, 以达到对特定原子优先刻蚀的效果. DFT计算结果表明, 高温是实现表面原子刻蚀速率差异性的关键, 因而具有高温特性的AP-ICP等离子体是一种理想的用于PASE加工的等离子体源.

以AP-ICP等离子体为加工载体搭建了PASE原型装置, 并实验验证了PASE对单晶硅的抛光效果. 实验发现, PASE抛光单晶硅效果显著, 对于 $S_a$  173 nm的单晶硅研磨表面, 可通过5 min的PASE处理将其粗糙度降低至原子级的 $S_a$  0.41 nm. 同时, 通过将AP-ICP等离子体炬与数控扫描相结合, 验证了PASE实现大尺寸样品原子级表面制造的能力. 此外, 对PASE抛光4H-SiC和单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行了可行性实验, 均获得了原子级粗糙度.

与传统的基于微观剪切作用的抛光技术相比, PASE在原子级表面创成、粗糙度转化效率、初始粗糙度要求以及亚表面损伤等方面均具有一定优势. PASE的原子选择性去除原理决定其可以获得原子完美排列的超光滑表面; PASE本质上是一种化学反应, 反应速率与离子浓度呈线性关系, 与等离子体温度呈指数关系, 因而可以获得极高的加工效率; 实验结果表明, PASE对于初始粗糙度无严苛要求, 可直接实现百纳米量级粗糙表面向原子级表面的直接转化; 最后, PASE过程中无机械应力作用, 因此可避免微晶层、裂

纹和位错等亚表面损伤的形成。

PASE是一种极具应用前景的原子级表面制造技术。但目前PASE技术仍存在诸多有待解决的技术难点,后续将以攻克这些技术难点为目标,不断推进PASE技术的基础与应用研究。

(1) 高温是PASE实现原子选择刻蚀的关键条件之一,而高温势必会导致热应力,进而影响材料的性能。同时,热应力也极易引起应变,导致晶圆等零件的变形。后续研究将对热应力进行评价,并结合退火等方法,降低甚至消除PASE加工后材料内部的热应力。

(2) 等离子体加工过程极易引入空气中的氧气,从而导致加工后样品表面形成氧化层。后续将通过优化

等离子体炬的设计,增加保护气氛等方法,探索抑制表面氧化的PASE工艺。

(3) 由PASE的原理可知,其面向晶体材料的抛光能力是显而易见的,PASE抛光单晶硅、4H-SiC和单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的实验结果也对此进行了充分验证。然而,PASE是否可以实现非晶材料和多晶材料的抛光,还有待进一步研究。

(4) 尽管将PASE与数控扫描相结合可有效抛光大面积晶圆,但扫描式加工势必影响其整体效率。研究如何实现PASE的大面积化,如采用大口径AP-ICP等离子体炬、探索基于真空等离子体的PASE工艺等,具有重要意义。

## 参考文献

- Fang F. Atomic and close-to-atomic scale manufacturing: Perspectives and measures. *Int J Extrem Manuf*, 2020, 2: 030201
- Fang F Z. On atomic and close-to-atomic scale manufacturing—Development trend of manufacturing technology (in Chinese). *China Mech Eng*, 2020, 31: 1009–1021 [房丰洲. 原子及近原子尺度制造——制造技术发展趋势. *中国机械工程*, 2020, 31: 1009–1021]
- Sharma R. Pound for pound, Taiwan is the most important place in the world. *NY Times*, 2020, 12.15: 27
- Weiser M. Ion beam figuring for lithography optics. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B-Beam Interactions Mater Atoms*, 2009, 267: 1390–1393
- Wang P, Wang J, Fang F. Study on mechanisms of photon-induced material removal on silicon at atomic and close-to-atomic scale. *Nanomanuf Metrol*, 2021, 4: 216–225
- Yu J, Namba Y. Atomic surface roughness. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3607–3609
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- He Y, Gorman S K, Keith D, et al. A two-qubit gate between phosphorus donor electrons in silicon. *Nature*, 2019, 571: 371–375
- Clark I T, Aldinger B S, Gupta A, et al. Aqueous etching produces Si(100) surfaces of near-atomic flatness: Strain minimization does not predict surface morphology. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 423–428
- Luo Q F, Lu J, Xu X P. A comparative study on the material removal mechanisms of 6H-SiC polished by semi-fixed and fixed diamond abrasive tools. *Wear*, 2016, 350–351: 99–106
- Bifano T G, Dow T A, Scattergood R O. Ductile-regime grinding: A new technology for machining brittle materials. *J Eng Industry*, 1991, 113: 184–189
- Harris D C. History of magnetorheological finishing. *Proc SPIE*, 2011, 8016: 80160N
- Mori Y, Yamauchi K, Endo K. Elastic emission machining. *Precision Eng*, 1987, 9: 123–128
- Zhao D, Lu X. Chemical mechanical polishing: Theory and experiment. *Friction*, 2013, 1: 306–326
- Zhang L, Zarudi I. Towards a deeper understanding of plastic deformation in mono-crystalline silicon. *Int J Mech Sci*, 2001, 43: 1985–1996
- Lieberman M A, Lichtenberg A J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 571–616
- Wang B, Zhao Q L, Wang L P, et al. Application of atmospheric pressure plasma in the ultrasmooth polishing of SiC optics. *Mater Sci Forum*, 2006, 532–533: 504–507
- Shi B, Dai Y, Xie X, et al. An experimental study on arcing in arc-enhanced plasma machining technology for etching of silicon carbide ceramics. *Int J Adv Manuf Technol*, 2017, 89: 3517–3525
- Fanara C, Shore P, Nicholls J R, et al. A new reactive atom plasma technology (rapt) for precision machining: The etching of ule® surfaces. *Adv Eng Mater*, 2006, 8: 933–939

- 20 Arnold T, Böhm G. Application of atmospheric plasma jet machining (PJM) for effective surface figuring of SiC. *Precision Eng*, 2012, 36: 546–553
- 21 Mori Y, Yamamura K, Yamauchi K, et al. Plasma CVM (chemical vaporization machining): An ultra precision machining technique using high-pressure reactive plasma. *Nanotechnology*, 1993, 4: 225–229
- 22 Dimitrakellis P, Gogolides E. Hydrophobic and superhydrophobic surfaces fabricated using atmospheric pressure cold plasma technology: A review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2018, 254: 1–21
- 23 Li N, Zhang P, Xin Q, et al. Characterizations of removal rate and temperature in the inductively coupled plasma etching of silicon carbide. *Key Eng Mater*, 2016, 679: 85–90
- 24 Sano Y, Watanabe M, Yamamura K, et al. Polishing characteristics of silicon carbide by plasma chemical vaporization machining. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45: 8277–8280
- 25 Laidler K J. The development of the arrhenius equation. *J Chem Educ*, 1984, 61: 494–498
- 26 Fang Z, Zhang Y, Li R, et al. An efficient approach for atomic-scale polishing of single-crystal silicon via plasma-based atom-selective etching. *Int J Machine Tools Manufacture*, 2020, 159: 103649

## Atomic surface manufacturing based on plasma-induced atom-selective etching

ZHANG Yi, WU Bing, ZHANG LinFeng & DENG Hui

*Department of Mechanical and Energy Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*

Manufacturing is developing from Manufacturing I, based on empirical skills, and Manufacturing II, based on classical theory, to Manufacturing III, based on quantum theory. Although these three manufacturing paradigms appear at different historical stages, they will coexist, and Manufacturing II will still play a leading role for the foreseeable future. The core area of Manufacturing III will be atomic and close-to-atomic scale manufacturing (ACSM), covering manufacturing accuracy, feature dimensions, and the scale of material removal, migration, and addition. The manufacturing of atomic surfaces is an important area for the development of ACSM. This article will introduce a novel atomic surface fabrication technique named plasma-induced atom-selective etching (PASE). The atoms on the rough surface of a single-crystal material have different bonding states and therefore have different priorities during plasma etching. These reaction priorities can be modulated by changing the radicals, concentration, and temperature of the plasma. Hence, PASE could selectively remove the excess atoms on the single-crystal material surface and eventually achieve an atomic surface. PASE has been successfully applied to many hard and brittle materials, including Si, SiC, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Using CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> based plasma, a lapped surface with a surface roughness of over 100 nm can be directly polished to an angstrom level ( $S_a < 0.5$  nm), and the atomic surface can be achieved.

**atomic and close-to-atomic scale manufacturing, atom-selective etching, ultra-precision processing, plasma**

doi: [10.1360/SST-2021-0584](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0584)