

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23F 1/02

B81C 1/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03156788.6

[43] 公开日 2004年5月12日

[11] 公开号 CN 1495293A

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03156788.6

[30] 优先权

[32] 2002.9.12 [33] US [31] 10/242, 213

[71] 申请人 PTS 公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 贝文·斯特普尔 吉尔林·布里亚克

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责
任公司

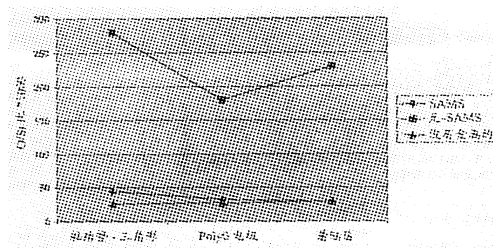
代理人 余 刚

权利要求书5页 说明书18页 附图11页

[54] 发明名称 由表面活性剂增强的防止微机械部
件电老化的保护方法

[57] 摘要

本发明涉及一种微机电结构，其通过在基片上沉积牺牲材料和结构材料而在一个电附着于基片的部件上形成一个结构层来形成。该结构层的电位高于该部件的电位。至少部分结构材料用保护材料覆盖，该保护材料的电位低于或等于部件的电位。该牺牲材料用一种脱除溶液去除。至少部分保护材料和脱除溶液经过表面活性剂处理，该表面活性剂对该部件的一个表面起作用。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于形成微机电结构的方法，所述方法包括：

将牺牲材料和结构材料沉积在一个基片上，以便在一个电附着于所述基片的部件上形成一个结构层，其中所述结构层的电位高于所述部件的电位；

用保护材料覆盖至少一部分结构层，其中所述保护材料的电位低于或等于所述部件的电位；和

使用一种脱除溶液去除所述牺牲材料，其中至少所述脱除溶液和所述保护材料中的一种经过表面活性剂处理。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述保护材料包含一个自组装单层结构。
3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述保护材料由硫醇形成。
4. 根据权利要求3所述的方法，其中所述硫醇包括烷烃硫醇。
5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述保护材料由二烷基二硫化物形成。
6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述保护材料由异氰酸酯与所述结构材料结合形成。
7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述保护材料由有机硅化合物形成。
8. 根据权利要求7所述的方法，其中所述有机硅化合物包括氯代硅烷。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述有机硅化合物包括烷氧基硅烷。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述保护材料包括氮化物。
11. 根据权利要求1所述的方法,还包括用所述脱除溶液去除保护材料的步骤。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述脱除溶液包括HF。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述脱除溶液包括选自由BOE、KOH、TMAH组成的组的物质。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面活性剂包括一个烷基和一个共同连接到一个芳基的聚醚连接的羟基。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述脱除溶液中包含的表面活性剂的浓度在0.01至0.1vol.%之间。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面活性剂包括一个亲水部分和一个共同连接到一个芳基的疏水部分。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述牺牲材料包括氧化物。
18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述牺牲材料包括氮化物。
19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结构层包括金属。
20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述金属选自由金、铝、铜、铂组成的组。
21. 一种根据权利要求1所述的方法制成的微机电结构。

22. 一种用于制作一种装置的方法，所述方法包括：

在一个基片上沉积一层材料，其中所述层材料的电位高于所述基片的电位；

用一种保护材料覆盖至少一部分所述层材料，其中所述保护材料的电位低于或等于所述基片的电位；

将所述基片浸入一种电解液中，其中所述电解液和所述保护材料中的至少一种经过表面活性剂处理；

在所述电解液和所述基片之间施加一个电位差。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述保护材料包含一个自组装单层结构。

24. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述保护材料由硫醇形成。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述硫醇包括烷烃硫醇。

26. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述保护材料由二烷基二硫化物形成。

27. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述保护材料由与所述结构材料结合的异氰酸酯形成。

28. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述保护材料由有机硅化合物形成。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述有机硅化合物包括氯代硅烷。

30. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述有机硅化合物包括烷氧基硅烷。

31. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述电解液选自由 HF、HCl、H₂SO₄、NaOH、KOH、和 TMAH 组成的组。
32. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述表面活性剂包括一个烷基和一个共同连接到一个芳基的聚醚连接的羟基。
33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述电解液中包含的表面活性剂的浓度在 0.01 至 0.1vol.% 之间。
34. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述表面活性剂包括一个亲水部分和一个共同连接到一个芳基的疏水部分。
35. 一种根据权利要求 22 所述的方法制作的装置。
36. 一种用于制作微机电结构的方法，所述方法包括：

将牺牲材料和结构材料沉积在一个基片上，以便在电附着于所述基片的部件上形成一个结构层，其中所述结构层的电位高于所述部件的电位；

钝化所述部件防止电老化；

用一种脱除溶液去除所述牺牲材料，其中所述脱除溶液包含一种表面活性剂。
37. 根据权利要求 36 所述的方法，其中所述钝化所述部件防止电老化的步骤包括将所述部件暴露于一种有机烯烃或者有机炔。
38. 根据权利要求 37 所述的方法，其中将所述部件暴露于有机烯烃或者有机炔是在高于室温的温度下进行的。
39. 根据权利要求 38 所述的方法，其中：

将所述部件暴露于有机烯烃或者有机炔要持续 30 至 90 分钟；

所述温度在 180 - 200°C 之间。

40. 根据权利要求 37 所述的方法, 其中将所述部件暴露于有机烯烃或者有机炔是在紫外线辐射下进行的。
41. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述脱除溶液包括 HF。
42. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述表面活性剂包括一个烷基和一个共同连接到一个芳基的聚醚连接的羟基。
43. 根据权利要求 42 所述的方法, 其中所述脱除溶液中包含的表面活性剂的浓度在 0.01 至 0.1vol.%之间。
44. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述表面活性剂包括一个亲水部分和一个共同连接到一个芳基的疏水部分。
45. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述牺牲材料包括氧化物。
46. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述牺牲材料包括氮化物。
47. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述牺牲材料包括金属。
48. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述牺牲材料包括硅或者多晶硅。
49. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述结构层包括金属。
50. 根据权利要求 49 所述的方法, 其中所述金属选自由金、铝、铜、铂组成的组。
51. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中所述去除所述牺牲材料的步骤包括在钝化所述部件防止电老化之前去除第一部分牺牲材料, 在钝化所述部件防止电老化之后去除第二部分牺牲材料。
52. 一种根据权利要求 36 所述的方法制作的微机电结构。

由表面活性剂增强的防止微机械部件电老化的保护方法

对相关申请的交叉引用

本申请涉及同系列的由贝文·斯特普等人 (Bevan Staple *et al.*) 于 2001 年 3 月 5 日提交的, 名称为“用于在涂有金属的微机电系统中减少浸出的方法”(METHOD FOR REDUCING LEACHING IN METAL-COATED MEMS) 的美国申请第 09/799,916 号, 该申请的全部合并于此作为参考。

技术领域

本发明涉及微型机电装置的形成, 尤其涉及保护微型机电装置的部件免受电老化的损害。

背景技术

近些年来, 人们越来越重视开发用于生产显微系统的技术, 该系统可以通过设计而具有特殊需要的电和/或机械性能。这些系统一般被称作微机电系统 (MEMS), 并且由于除了其体积小之外, 还可以被制作为具有多种功能, 因而微机电系统引起人们的广泛关注。微机械方法通常采用沉积、图案化、和蚀刻工艺的结合, 以便生产出中间结构。这种中间结构可以包括用于形成最终装置的部件的“结构材料 (structural material)”和在形成最终装置的过程中要溶解掉的“牺牲材料 (sacrificial material)”。

去除这些牺牲材料的过程被称为“脱除 (release)”，并且通常涉及化学反应。例如，该牺牲材料通常包括二氧化硅 (SiO_2)，二氧化硅在脱除过程中使用氢氟酸 (HF) 除去。微机电系统的结构材料通常包括具有不同电位 (galvanic potential) 的材料，例如当电和机械部件由硅或者多晶硅制成时，与金属 (例如金) 连接，以便达到光学、引线接合、和其它的目的。在这种情况下，HF 具有电解液的作用，当被加入到系统中时，引发原电池反应。这种原电池反应可能会损害硅和/或金，严重地降低 MEMS 装置的电和机械的整体性。另外，对于这种电老化 (galvanic degradation)，来自 HF 对 CMOS 集成的微机电系统 (CMOS - integrated MEMS) 装置中使用的铝铜互连体的电化学侵蚀对于微机电系统生产来说仍然是一个持久存在的问题。这种电化学降解导致产量、性能、和可靠性降低。

为了避免 HF 的有害影响，通常采用微机械方法来限制脱除期间结构材料暴露在 HF 下。简单地减少中间材料暴露在 HF 下的时间通常是不可行的，原因在于牺牲材料可能没有被彻底地去除。相应地，减少结构材料的暴露通常是这样实现的：通过增加额外的生产步骤来使结构材料的暴露最小化。增加的生产工艺的复杂性造成制造成本的增加和产出缺陷产品的可能性增加。作为替代方法，有人建议使用浓度更高的 HF，例如 73% 的 HF 溶液代替通常使用的 48% 的 HF 溶液，来减轻 CMOS 集成的微机电系统中铝铜互连体的电化学侵蚀。这种方法有多个缺陷，包括：这种更高浓度的 HF 溶液是非常危险的，并且通常商业用途也无法获得。

因此，本领域一直需要一种脱除 MEMS 结构的方法，该方法可以减少对结构材料造成的损害。

发明内容

本发明的具体实施例提供了多种形成微机电结构或者装置的方法，这些方法显著地抑制了电老化的效果。这些方法利用了本申请的发明人发现的确定的协同效应。

在本发明的第一组实施例中，微机电结构的形成开始于在基片上沉积牺牲材料和结构材料，以便在电附着于基片的部件上形成一个结构层。该结构层的电位高于所述部件的电位。至少一部分结构材料被保护材料覆盖，该保护材料的电位低于或者等于所述部件的电位。该牺牲材料用脱除溶液去除。保护材料和脱除溶液中的至少一种经过表面活性剂处理（surfactanated，又称为表面活性化）。例如，在一个实施例中，该脱除溶液经过表面活性剂处理，它使所述部件的表面功能化，与保护材料协同作用防止电老化。类似地，在保护溶液经过表面活性剂处理的情况下，通过向其中加入表面活性剂，该保护材料和表面活性剂产生协同作用的效果以防止电老化。

有许多种物质可以用于本发明的不同实施例中。例如，该保护材料可以包括自组装（self-assembled）的单层结构。该保护材料可以由烷基硫醇（alkanethiol），例如十八烷硫醇（octadecanethiol）形成。该脱除物质可以包括例如 HF、BOE、KOH、或者 TMAH 等。表面活性剂可以包括一个烷基和一个共同连接到一个芳基的聚醚连接的基团。该表面活性剂也可以包括一个亲水部分和一个共同连接到一个芳基的疏水部分。该牺牲材料可以包括氧化物、氮化物金属（例如铝）、或者其他物质例如硅或者多晶硅。结构层可以包括金属，例如金、铝、铜、或者铂。

在本发明的第二组实施例中，装置的制造开始于在基片上沉积一层材料，该层材料的电位高于基片的电位。至少一部分该层物质被保护材料覆盖，保护材料的电位低于或者等于基片的电位。通过将基片浸入含有表面活性剂的电解液并且在电解液与基片之间施加电位差来进行电解插入（electrolytic insertion）。这些实施例中可以使用的各种物质与前面介绍的物质相似。

在本发明的第三组实施例中，微机电结构的形成开始于把牺牲材料和结构材料沉积在基片上，以便在电附着于基片的部件上形成

一个结构层，该结构层的电位高于所述部件的电位。所述部件经过防电老化的钝化并使用包含表面活性剂的脱除溶液将牺牲材料去除。这些实施例中可以使用的各种物质与前面介绍的物质相似，所述部件的防电老化的钝化可以包括将所述部件暴露于有机烯烃或者有机炔。在一些特定的实施例中，这种暴露可以用热或者光促进（催化）。在一个实施例中，在所述部件钝化之前进行部分去除牺牲材料的工作，在所述部件钝化之后进行部分去除牺牲材料的工作。

附图说明

通过参照说明书的其它部分和附图，可以进一步理解本发明的特点和优点，其中相似的附图标记在多幅附图中用于表示相似的部件或步骤。

图 1A 是根据本发明的一个实施例形成一个微机电结构的总体方法的流程图；

图 1B 和 1C 是说明根据本发明的一个实施例用保护材料覆盖一个结构层的效果的示意图；

图 1D 是本发明的实施例中使用的表面活性剂的化学结构图；

图 2A 是根据本发明的一个实施例形成一个微机电结构的详细方法的流程图；

图 2B 是根据本发明的一个实施例形成一个微机电结构的另一种详细方法的流程图；

图 3A 和图 3B 是比较微机电结构的结构层的质量的显微照相图；

图 4 是测量的电老化的数量级的结果图；

图 5A 是根据本发明的一个实施例进行 CMOS 处理的方法的流程图；

图 5B 是在图 5A 所示的 CMOS 方法中用于进行电解插入的装置的示意图；

图 6 是根据本发明的另一个实施例形成一个微机电结构的一种总体方法的流程图；

图 7 是说明本发明的一个实施例中氢化硅烷化效果的化学结构图；

图 8 和 9 是根据本发明的其它实施例形成一个微机电结构的详细方法的流程图。

具体实施方式

1.介绍

本发明的实施例提供在产生原电池（反应）的生产过程中对组件结构的保护。在一些实施例中，原电池是该系统的电流特性的一种偶然结果，例如在生产 MEMS 装置的过程中在进行脱除工艺时所出现的。在其它实施例中，特意地形成原电池是为了进行一个工艺的特定部分，例如采用电解插入工艺进行结构氢化。在一组实施例中，组件结构的保护是通过用保护材料覆盖结构层并通过同时在构成原电池的一部分的电解液中或者直接在保护材料中包含表面活性剂来实现的。在另一组实施例中，组件结构被进行防电老化钝化，例如使用有机烯烃或炔烃的反应产物，并通过在构成原电池的一部分的电解液中包含表面活性剂。在这些实施例中，使用表面活性剂与保护材料一起对于防止电老化的结果具有协同作用。

在美国专利申请 09/799,916 中，披露了对电老化的抑制源于在电解液中包含表面活性剂。发明人已经发现将这种技术与前面提到的某些其它技术结合，会产生意想不到的协同效果。通过这种结合对电老化的抑制效果明显地超过了单独使用这些技术的效果，而且超过了这些效果的简单加和。

本发明的发明人是在调查光学路由器 (optical router) 中使用的 MEMS 结构的生产过程中发现上述内容的，详细内容请参见 Robert T. Weverka 等人在 1999 年 11 月 16 日提交的名称为“波长路由器 (WAVELENGTH ROUTER)”的美国专利申请 09/442,061，该申请的全文结合于此作为参考。在这种波长路由器中，光学信号由 MEMS 微镜 (micromirrors) 发送，各种配置的例子请参见下列参考文献：U.S. Pat. Appl. NO. 09/898,988, entitled “SYSTEMS AND METHODS FOR OVERCOMING STICTION USING A LEVER,” filed July 3, 2001 by Bevan Staple *et al.*; U.S. Pat. Appl. No. 09/899,000, entitled “FREE-SPACE OPTICAL WAVELENGTH ROUTER BASED ON STEPWISE CONTROLLED TILTING MIRRORS,” filed July 3, 2001 by Victor Buzzetta *et al.*; U.S. Pat. Appl. No. 09/899,001, entitled “TWO-DIMENSIONAL FREE-SPACE OPTICAL WAVELENGTH ROUTER BASED ON STEPWISE CONTROLLED TILTING MIRRORS,” filed July 3, 2001 by Victor Buzzetta; U.S. Pat. Appl. No.09/899,002, entitled “MEMS-BASED, NONCONTACTING, FREE-SPACE OPTICAL SWITCH,” filed July 3, 2001 by Bevan Staple and Richard Roth; U.S. Pat. Appl. No. 09/899,004, entitled “BISTABLE MICROMIRROR WITH CONTACTLESS STOPS,” filed July 3, 2001 by Lilac Muller; U.S. Pat. Appl. No.09/899,014, entitled “METHODS AND APPARATUS FOR PROVIDING A MULTI-STOP MICROMIRROR,” filed July 3, 2001 by David Paul Anderson; U.S. Pat. Appl. No. 09/941,998, entitled “MULTIMIRROR STACK FOR VERTICAL INTEGRATION OF MEMS DEVICES IN TWO-POSITION RETROREFLECTORS,” filed August 28, 2001 by Frederick Kent Copeland; U.S. Pat. Appl.

10/080,789, entitled "METHODS FOR AFFIRMING SWITCHED STATUS OF MEMS BASED DEVICES," filed February 21, 2002 by Bevan Staple *et al.*; and U.S. Pat. Appl. 10/087,040, entitled "SYSTEMS AND METHODS FOR OVERCOMING STICTION," filed February 28, 2002 by David Miller *et al.*。在这些 MEMS 微镜的配置中，金属（例如金）的反射特性被用于引导光学信号。然而，本发明的技术构思并不限于这些应用，并且可以广泛地用于可能形成原电池的制造过程中。

2.使用保护材料

在本发明的一个实施例中，一个 MEMS 结构根据图 1A 中的流程图显示的方法 100 形成。在这个实施例中，一个中间结构通过在基片上沉积牺牲材料和结构材料来形成，该中间材料可以对应于最终的 MEMS 结构，除了它还没有通过去除牺牲材料而经过脱除之外。在不同的实施例中，该牺牲材料包括不同的材料。例如，它可以包括：氧化物（例如氧化硅）、氮化物（例如氮化硅）、金属（例如铝）、或者其它材料例如硅或者多晶硅。正如在步骤 102 中所指示的，制备该中间结构包括在电附着于基片的部件上形成一个结构层。该结构层的电位高于所述部件的电位。通常，材料的电位提供一种动力使该材料倾向于溶解在电解液中。电位越高对应的材料越具有负极性，电位越低对应的材料越具有正极性。例如，金属（例如金、铝、和铜）比未掺杂的硅或者多晶硅具有更高的电位。相应地，在一个实施例中，该中间结构包括未掺杂的硅层上面形成的一个金属层，例如金、铝、铜、铂或者其它贵金属，该硅层电附着于该基片。通过掺杂，材料的电位可以改变，这样（例如）一个高度掺杂的多晶硅层的电位可以高于一个未掺杂的硅层的电位。相应的，在另一个实施例中，该中间结构包括在电附着于基片的未掺杂的硅层的上面形成的一个高度掺杂的多晶硅层。其它的实施例可以包括满足电位条件限制的各种材料的排布。

图 1A 说明至少两个实施例对应于保护材料和表面活性剂的协同复合效应的不同方式。沿着左边的路线，在步骤 106，结构层至少部分地被保护材料覆盖，保护材料的电位低于或者等于电附着于基片的部件的电位。使用低电位的材料选择性地覆盖结构层造成结构层的电位效果降低，从而当牺牲材料在步骤 110 被去除时降低电流效果。在另一个实施例中，保护材料包括一种绝缘（介电）材料，而且在另一个实施例中，保护材料包括一个自组装单层结构（SAMS）。

例如，在实施例中，结构层由金属构成，该保护材料可能由硫醇形成，例如通常分子式为 $C_nH_{2n+1}SH$ 的长链烷烃硫醇，该物质从溶液中通过形成类似共价键的结构强烈地化学吸附在金属表面。图 1B 和 1C 示意性地说明了这一点，保护材料形成十八烷硫醇 $C_{18}H_{38}SH$ 。在图 1B 的上部，显示出中间结构的一个部分 120，包括在电附着部件 122 的上面形成的结构层 126。部分地覆盖该结构层形成中间结构的一个改变的部分 128，见图 1B 的下部，显示出其中多个十八烷硫醇分子 132 化学吸附在表面上。图 1C 是图 1B 的一部分的更详细的视图，显示出在结构层 126（在一个示范性实施例中为金表面）与十八烷硫醇分子 132 的硫原子之间的类共价键（covalent-like bond）。烷烃（链烷）硫醇的化学吸附形成紧密地排布、插入的类绝缘体的单层。该单层减少了结构层 126 的有效电化学电位。而且它阻断了形成电化学反应所需的电子传输的机制。

在其它实施例中，可以使用硫醇的替代物或者等效物来形成保护层，例如，那些由硫醇（具有 RSH 基）形成的单层的等效物的单层可以由二烷基二硫化物（具有 RSSR 基）形成。更普遍地，在结构材料由金属构成的情况下，保护材料可以包括任何通过金属-硫键与金属结合的单层。在其它实施例中，保护层可以通过异氰酸盐（或酯）结合来形成。

当结构层由不同材料构成时，可以使用不同的保护材料。例如，如果结构层由比电附着部件掺杂更重的硅或者多晶硅构成，保护材料可以由有机硅化合物构成。有机硅化合物与硅或者多晶硅材料的结合方式与硫醇和金属层反应的结合方式类似。在一些实施例中，该有机硅化合物包括氯代硅烷（包括一、二、和三氯代硅烷）、或者烷氧基硅烷（包括一、二、和三烷氧基硅烷）、及其它。

在图 1A 的步骤 110 中，通过从中间结构去除牺牲材料结束该方法，生产出最终的 MEMS 结构。在脱除步骤中，使用表面活性的脱除溶液来去除牺牲材料。在脱除溶液中包含表面活性剂具有抑制原电池的电流特性的效果。上述情况的发生被认为是由于通过使其与脱除溶液的电解液组分离而有效地降低了原电池的一个或者两个电极的活性。然而，发明人发现，在步骤 106 提供保护材料和在步骤 110 在脱除溶液中包含表面活性剂的结合对于抑制电流效果（电老化）具有协同的复合作用。在去除牺牲材料的同时，该脱除溶液也可以去除部分或者全部的保护材料。

在图 1A 的右侧路线说明了另一种方法。在该实施例中，在步骤 104 通过用表面活化（加入表面活性剂）的保护材料覆盖该结构层，表面活性剂被包含在保护材料中。在与图 1A 右侧对应的实施例中使用的保护材料可以与在与左侧对应的实施例中的保护材料相同。例如，在结构层包括金属的情况下，保护材料可以由硫醇形成，该硫醇包括上述图 1B 和 1C 中讨论过的长链烷烃硫醇。在图 1A 中的步骤 108，牺牲材料被从中间结构中去除，得到最终的 MEMS 结构。由于在该实施例中，在步骤 104，当结构层被覆盖时，表面活性剂在步骤 104 被加入，所以脱除溶液可以包含未表面活化（没有加入表面活性剂）的溶液。在其它实施例中，表面活性剂可以在用保护材料覆盖结构层时加入，也可以在中间结构进行脱除时加入。

在一个实施例中，利用脱除溶液在溶解某类材料的效果来选择所要使用的保护材料。例如，保护材料可以包括 SiN，该物质在脱除过程中保护结构层，并且在脱除过程中同时被去除掉。

在一个实施例中，表面活性剂包括带有一个烷基和共同与一个芳基相连的聚醚连接的羟基。这样的化合物的功能特点在于亲水部分和疏水部分共同连接到一个芳基。市场上出售的一种这样的化合物的商品名为 Triton X-100TM，其结构如图 1D 所示。“X”系列的 Triton 表面活性剂是由辛基酚与环氧乙烷聚合获得的。商品名中的数字“100”间接涉及在该结构中环氧乙烷单元的数目。Triton X-100TM 具有平均每个分子 N = 9.5 环氧乙烷单元，平均分子量 625。在商业上可获得的产品中，随着供货商的标准生产条件的不同，可能存在更少量的更低或更高摩尔的加合物。反应过程中形成的副产物是聚乙二醇、环氧乙烷的均聚物。在碱催化的反应结束后，通常产品中要加入酸以便使产品中和。有些商业制品中含有多达 0.22% 的相当于过氧化氢 (H₂O₂) 的过氧化物。商业上可以获得的具有与 Triton X-100TM 类似的结构化合物的例子包括：Igepal CA-630TM 和 Nonidet P-40TM。

图 2A 和 2B 是根据本发明的一个实施例形成一个微机电结构的方法的更详细的流程图。图 2A 基本上对应图 1A 左侧的路线，而图 2B 基本上对应图 1A 右侧的路线。这两种示范性方法都具有前述协同效应的优点。

因此，根据图 2A 中的方法 200，在步骤 204 在基片上采用合适的沉积、图案化和蚀刻步骤的结合形成中间结构。该中间结构一般包括牺牲材料和结构材料，包括在电附于基片的部件上的结构层。在步骤 208，制备 SAMS 溶液。发明人已经发现 1 - 10mM 的烷烃硫醇溶液对于提供所需的保护材料覆盖是有效的。例如，通过向 200mL 的乙醇中加入计量的 0.44g 的十八烷硫醇晶体，充分搅拌

直到所有的 $C_{18}H_{38}SH$ 溶解，制备 7.5mM 的十八烷硫醇 ($C_{18}H_{38}SH$) 溶液。作为替代物，也可以使用其它烷烃硫醇，包括：乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、辛硫醇、壬硫醇、癸硫醇、十一烷硫醇、十二烷硫醇、十三烷硫醇、十四烷硫醇、十五烷硫醇、十六烷硫醇、十七烷硫醇、十九烷硫醇、二十烷硫醇、二十一烷硫醇、二十二烷硫醇、二十三烷硫醇、二十四烷硫醇、二十五烷硫醇、二十六烷硫醇、以及更长链的烷烃硫醇。虽然更长链的烷烃硫醇通常提供更好的单层覆盖，但是还优选使用短链烷烃硫醇以降低成本，同时也能提供对原电池效应的充分抑制。另外，作为替换，也可以使用芳族硫醇。

在步骤 212，中间结构被浸入 SAMS 溶液中，这样 SAMS 可以使结构层钝化。该中间结构在溶液中浸泡的时间为 t ，如步骤 216 所示。发明人已发现合适的时间在 1 至 24 小时之间。一般时间越长获得的覆盖效果越好，但是试验已证明 1 小时的时间就可以获得充分的保护。在生产环境下，这样短的时间更受欢迎。为了确保充分的钝化，优选在浸泡期间不搅拌溶液。在浸泡后，在步骤 220，中间结构从溶液中取出。为了去除残留的 SAMS 溶液，可以在乙醇中浸泡约 1 分钟，之后，在步骤 224，使中间结构干燥，例如使用干净的干空气。

在步骤 228 制备脱除溶液，以便包括（加入）表面活性剂。在一个实施例中，该脱除溶液由含有相对浓度为大约 0.1vol.% 的 Triton X-100TM 的 HF 构成。这相当于向装有大约 200mL 的 HF 的烧杯中加入约 5 滴 Triton X-100TM。在步骤 232，通过将中间结构浸入脱除溶液中直到牺牲材料被去除，将 MEMS 装置脱除。在其它实施例中，该脱除溶液可以包括 HF 的改型物，例如缓冲的氧化蚀刻物质（BOE, buffered oxide etch）或者其它可以导致电流反应的电解液，例如 KOH 或氢氧化四甲铵（TMAH）。

在图 2B 所示的方法 236 中, 进行类似的过程, 不同之处在于保护材料是经过表面活性化而不是脱除溶液用表面活性剂处理。与图 2A 的步骤 204 相似, 图 2B 在步骤 240 形成同样的中间结构。在步骤 244 通过向保护材料溶液中额外地加入表面活性剂, 制备含有表面活性剂的 SAMS 溶液, 在步骤 248, 中间结构被浸入到表面活性的 SAMS 溶液中。发明人已经发现, 按照上述方法制备的 1-10mM 的烷基硫醇溶液, 另外加入 0.1vol.% 的 Triton X-100TM, 当最终的 MEMS 结构被脱除时, 可以有效地抑制电流效应。方法 236 的其余部分与图 2A 所述的步骤相似。在步骤 252, 中间结构被浸泡在表面活性的 SAMS 溶液中一段时间 t, 发明人已发现合适的时间为 1 至 24 小时。在步骤 256, 中间结构被从表面活性的溶液中取出, 可以在乙醇中漂洗, 之后在步骤 260 干燥。在步骤 264, 使用未经表面活性的脱除溶液 (例如 48% 的 HF、BOE、KOH、TMAH、或者其它脱除溶液) 处理。

图 3 和 4 是通过试验确认抑制电老化的复合效果的结果。图 3A 和 3B 是利用本发明的发明人开发的波长路由器 (wavelength router) 中采用的配置所制作的 MEMS 结构的微镜 (micromirror) 照片。图 3A 显示根据图 2A 所述的方法制备的微镜结构 300, 而图 3B 显示根据图 2A 的步骤 208-224 没有形成保护层的对应的微镜结构 300' 的比较图。微镜 300 和 300' 结构都包括多个在一电连接的多晶硅层上形成的反射金表面 304 和 304'。这些反射金表面 304 和 304' 对应于前面讨论过的结构层。从照片中可以看出, 图 3A 显示金结构层 304 没有斑点, 说明几乎没有电老化。相对而言, 图 3B 显示出金结构层 304' 有许多斑点, 说明存在相当程度的电老化。该结构证明将形成 SAMS 保护层和向脱除溶液中加入表面活性剂的步骤结合对于电老化具有明显的技术效果。

这种定性的结果通过图 4 所示的定量的结果得到加强。在此情况下, 图 3A 和 3B 所示的微镜结构已经按照下述三种方式生产: (1)

按照有关图 2A 的说明, 通过向脱除溶液中加入表面活性剂和提供保护性的 SAMS 覆盖金结构层的步骤; (2) 通过类似于图 2A 的方法, 在脱除溶液中包括表面活性剂, 但没有提供保护性的 SAMS 覆盖金结构层的步骤; 和 (3) 通过类似于图 2A 的方法, 在脱除溶液中包括表面活性剂, 但没有提供保护性的 SAMS 覆盖的步骤并且在中间结构不包含任何金属。在形成的结构的不同部分进行测量, 以确定氧与硅的相对浓度, 菱形、方形、和三角形分别对应于上述(1)、(2)、和(3)的结构。以三角形显示的没有金属的结构, 没有电老化, 并且它提供了一个用于比较使用金属形成原电池的结果的基线。因此, 当结构中包括金属而生产方法没有改变时, 与硅浓度相对的氧的浓度显著提高, 如方块所示, 尽管此时在脱除溶液中包括了表面活性剂。菱形代表的数据显示当在脱除溶液中使用表面活性剂与把 SAMS 用作保护材料结合时, 电老化几乎被完全抑制。发明人还进行了下列试验: 其中形成了保护 SAMS 层, 但是在脱除溶液中不使用表面活性剂。其结果偶然表明对电流效应有一定程度的抑制, 但是抑制效果不佳且结果没有重复性。

减少电老化的机理被认为是来自协同复合效应。烷烃硫醇或其它保护物的覆盖提供了对金属或其它高电位结构层的钝化。这个作用与脱除过程中表面活性剂附着到硅、多晶硅或其它低电位表面的效果叠加。据认为当表面活性剂的疏水尾部附着到疏水的氢(化物)末端(hydride terminated)的表面(通过疏水-疏水相互作用)时, 电解液的电化学效应被阻止了。这种复合效应几乎完全地抑制了电老化。

3. CMOS 和 CMOS 集成的微机电系统工艺

在上述有关制备 MEMS 结构的实例中, 原电池是制造过程中所用材料的副产物。然而, 在其它的一些应用中, 原电池可能是故意形成的, 以便达到制造的一个方面的要求。一个实例发生在互补

金属氧化物半导体 (CMOS) 的处理中使用电解注入 (electrolytic injection) 技术时。材料的氢化有时通过故意使基片处于电流作用下来完成。在生产机电 MEMS 结构和 CMOS 晶体管结构 (用于控制 MEMS 结构的操作) 的复合体的过程中会这样做, 该复合体有时被称作互补金属氧化物半导体集成的微机电系统 (CMOS-integrated MEMS) 结构。除了使用金和其它金属外, 这种结构通常使用铝和/或铜作互连结构。

图 5A 是一个流程图, 说明采用电解插入的示范性的方法 500, 该方法作为 CMOS 集成的微机电系统工艺的一部分。在步骤 502, 在基片上进行一部分 CMOS 和/或 MEMS 处理。在步骤 506, 基片用上述烷烃硫醇 SAMS 这样的保护材料覆盖。可以使用保护材料的等效物或者替代物, 包括通过金属硫键与金属结合的任何单层, 例如用二烷基二硫化物所形成的单层, 还包括基于异氰酸盐(或酯)接合的物质。在步骤 510, 基片随后被浸入电解液, 这样在步骤 514 可以进行电解插入以便注入氢。图 5B 是说明可以用于进行电解插入 (electrolytic insertion) 的一个电解槽的示意图。当基片 534 被浸入电解液 538 时, 它通过一个电接头 536 作为阴极。该电解液可以包括 HF、HCl、 H_2SO_4 、NaOH、KOH、TMAH、或其它酸。该电解槽还包括一个阳极 532, 该阳极可以包括铂、金、石墨、或者其它合适的材料。当电解插入完成后, 在步骤 518 将基片取出, 并且随后进行清理和干燥, 这样在步骤 522, CMOS 或 CMOS 集成的微机电系统工艺就完成了。

4. 直接钝化

在另一组实施例中, 通过直接钝化电附着于基片的部件来抑制电老化。参见图 6 的流程图, 说明本发明的一个实施例。利用方法 600 形成一个 MEMS 结构, 该方法开始于在基片上沉积牺牲材料和结构材料来形成一个中间结构; 该中间结构可以对应于最终的

MEMS 结构，除了它还没有通过去除牺牲材料而被脱除外。在某些实施例中，牺牲材料包括氧化物，例如氧化硅；在其它实施例中包括氮化物，例如氮化硅。正如在步骤 604 所指出的，中间结构的制备包括在电附着于基片的一个部件上形成一个结构层。该结构层的电位高于该部件的电位。在步骤 608，该电附着的部件进行防止电老化的钝化。在电附着的部件包括硅的实施例中，这可以通过采用下面详细说明了的氢化硅烷化工艺来完成。在步骤 612，通过使用含有表面活性剂的脱除溶液去除牺牲材料将中间结构脱除得到最终的 MEMS 结构。在一个实施例中，该表面活性剂包含一个含有烷基和共同连接到一个芳基的聚醚连接的羟基，如前所述。

显而易见，图 6 的实施例说明的方法的情况与图 1A 所示的实施例的情况相似。原则上两种方法的差异在于在结构层使用保护材料的过程被钝化电附着部件来替代。对于在结构层上使用保护材料的实施例，发明人发现，在钝化电附着部件与在脱除溶液中包含表面活性剂结合时具有协同效果。这种协同效果几乎完全消除了脱除过程中另外形成的原电池造成的降解老化。

在使用的电附着部件包括硅的实施例中，可以通过使用有机烯烃或炔使电附着部件氢化硅烷化来实现钝化。这些实施例中所采用的反应如图 7 所示。该反应开始于氢末端的硅或者多晶硅表面 702 暴露于图 7 左侧部分的炔或者图 7 右侧部分的烯烃。以炔进行氢化硅烷化的反应用烯烃末端取代了氢末端，如结构 706 所示。类似的，以烯烃进行氢化硅烷化的反应用烷基末端取代了氢末端，如结构 710 所示。这些反应可以以不同的方式促进，包括热氢化硅烷化、光和 UV 催化的氢化硅烷化、和以路易斯酸为媒介的氢化硅烷化，本发明不受特定类型的媒介的局限，而且可以使用替换的媒介。这些媒介中的一部分将在后面中更详细地讨论。

以上述方式钝化电附着的部件使有机烯烃和炔的单层可以控制，并永久地附着在氢末端的硅或者多晶硅表面。这样通过在脱除提供一个对蚀刻的阻挡层可以保护电附着的部件不受电化学降解的损害。为了获得充分的保护，通常优选烯烃或者炔分子中的碳链足够长。发明人发现十二碳烯和十二碳炔分子具有足够长的碳链，但是使用替换的烯烃或炔仍然在本发明的保护范围内。进行钝化可以使用：乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烷烯、十三烷烯、十四烷烯、十五烷烯、十六烷烯、十七烷烯、十八烷烯、十九烷烯、二十烷烯、二十一烷烯、二十二烷烯、二十三烷烯、二十四烷烯、二十五烷烯、二十六烷烯、和更长链的烯烃、和丙炔、丁炔、戊炔、己炔、庚炔、辛炔、壬炔、癸炔、十一烷炔、十三烷炔、十四烷炔、十五烷炔、十六烷炔、十七烷炔、十八烷炔、十九烷炔、二十烷炔、二十一烷炔、二十二烷炔、二十三烷炔、二十四烷炔、二十五烷炔、二十六烷炔、和更长链的炔烯。

图8和9是流程图，分别详细说明如何通过热氢化硅烷化和以光/UV为媒介的氢化硅烷化进行钝化。虽然在替代实施例中脱除可以作为一个步骤进行，但在这些实施例中，脱除在两个不同的步骤中进行。当脱除在两个步骤中进行时，第一次脱除通常在原电池效应明显地造成可觉察的降解之前停止。

首先参见图8，MEMS结构的制造采用方法800来完成，该方法包括通过热氢化硅烷化钝化，在步骤802开始，形成一个中间结构。该中间结构可以采用任何合适的在基片上沉积、图案化和/或蚀刻步骤的组合来形成。相应的，该中间结构通常包括牺牲材料和结构材料，包括一个在电附着于基片的部件上的结构层。在步骤806，制备包括表面活性剂的脱除溶液。在一个实施例中，该脱除溶液由含有相对浓度为大约0.1vol.%的Triton X-100TM的HF构成，它可以通过向装有大约200mL的HF的烧杯中加入约5滴Triton X-100TM来制备。在其它实施例中，该脱除溶液可以包含BOE、KOH、TMAH、或等效物。

如果脱除要在两个不同的步骤中进行，在步骤 810，该中间结构被浸入脱除溶液中，这样在步骤 814 可以进行部分脱除。在浸入脱除溶液前，该中间结构可以用蒸馏水和乙醇洗涤。该最初部分的脱除在黑暗中进行足够长的时间，以便暴露目标电附着部件的表面，但是该时间不能长到由于原电池效应而使结构降解老化。在步骤 818，该部分脱除的结构从脱除溶液中取出并冲洗。冲洗可以使用蒸馏水、乙醇、和戊烷。目标电附着部件表面的暴露提高了随后的钝化的效果。特别地，在形成中间结构使电附着的部件已经暴露的实施例中，在步骤 810 - 818 中进行初步部分脱除可以不再需要。

在步骤 822，通过使（部分脱除的）中间结构暴露于有机烯烃或炔下，进行电附着部件的钝化。在一个示范性的实施例中，通过用 25%（1.25M）的英,1,3,5-三甲基苯（mesitylene）的 1-十二碳烯溶液在惰性的氮气环境下覆盖该中间结构进行暴露。为了热促进氢化硅烷化反应，该中间结构在升高温度的惰性气体的环境下暴露一段时间。在该示范性的实施例中，英,1,3,5-三甲基苯（mesitylene）的 1-十二碳烯溶液保持在 180 - 200°C 下 30 至 90 分钟；例如该暴露时间可以是大约 1 个小时。

在热促进（催化）的钝化完成后，在步骤 826，该中间结构冷却到室温并冲洗。冲洗可以（例如）通过用下列物质连续处理：二氯甲烷（三次 5 分钟），戊烷（三次 5 分钟），乙醇（三次 5 分钟），和蒸馏水（三次 5 分钟）。之后，在步骤 830，通过再次将该结构浸入含有表面活性剂的脱除溶液中，完成 MEMS 装置的脱除。

图 9 显示了一种类似方法 900 的流程图，以便进行光/UV 促进的氢化硅烷化反应。在步骤 902，采用传统的沉积、图案化、和/或蚀刻的微机械技术的方法形成中间结构，这样在电附着于基片的部件上形成一个结构层。在步骤 906，制备包含表面活性剂的脱除溶液。该表面活性剂的相对浓度与图 8 所述的浓度相同，并且例如可以包括 0.1vol.% 的 Triton X-100TM 的 HF、BOE、KOH、TMAH、或

等效物的溶液。如果脱除在两个步骤中进行，在步骤 908，该中间结构可通过浸入脱除溶液部分地脱除。在步骤 912，将其暴露足够长的时间，以便暴露电附着的部件的表面，并在步骤 916 去除和冲洗该中间结构。一般地，该部分脱除在降解由于原电池效应而变得明显之前停止。可以使用蒸馏水、乙醇、和戊烷洗涤。在中间结构的电附着部件已经暴露的实施例中，在步骤 908、912 和 916 中的最初的部分脱除可以不再需要。

在步骤 920，通过使（部分脱除的）中间结构暴露于有机烯烃或炔下，进行电附着部件的钝化。在一个示范性的实施例中，通过用 1-十二碳烯在惰性氮气环境下覆盖中间结构进行暴露。为了用光促进氢化硅烷化反应，该中间结构在暴露于紫外光（UV）辐射下一段时间。在该示范性的实施例中，使用功率密度为 $9\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 254-nm 的光源，在距离中间结构 2cm 的距离照射约 30 分钟进行暴露。

在光/UV 促进的钝化完成后，洗涤该中间结构，洗涤可以（例如）通过用下列物质连续处理：二氯甲烷（三次 5 分钟），戊烷（三次 5 分钟），乙醇（三次 5 分钟），和蒸馏水（三次 5 分钟）。之后，在步骤 928，通过再次将该结构浸入含有表面活性剂的脱除溶液中，完成 MEMS 装置的脱除。

采用本领域技术人员已知的现有技术，还有其他方法来促进氢化硅烷化反应。发明人根据图 8 和 9 所述的方法进行了 MEMS 结构的试验，已确认电老化被明显地抑制了。特别地，通过采用示范性的实施例中的方法，没有检测到电老化的迹象。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

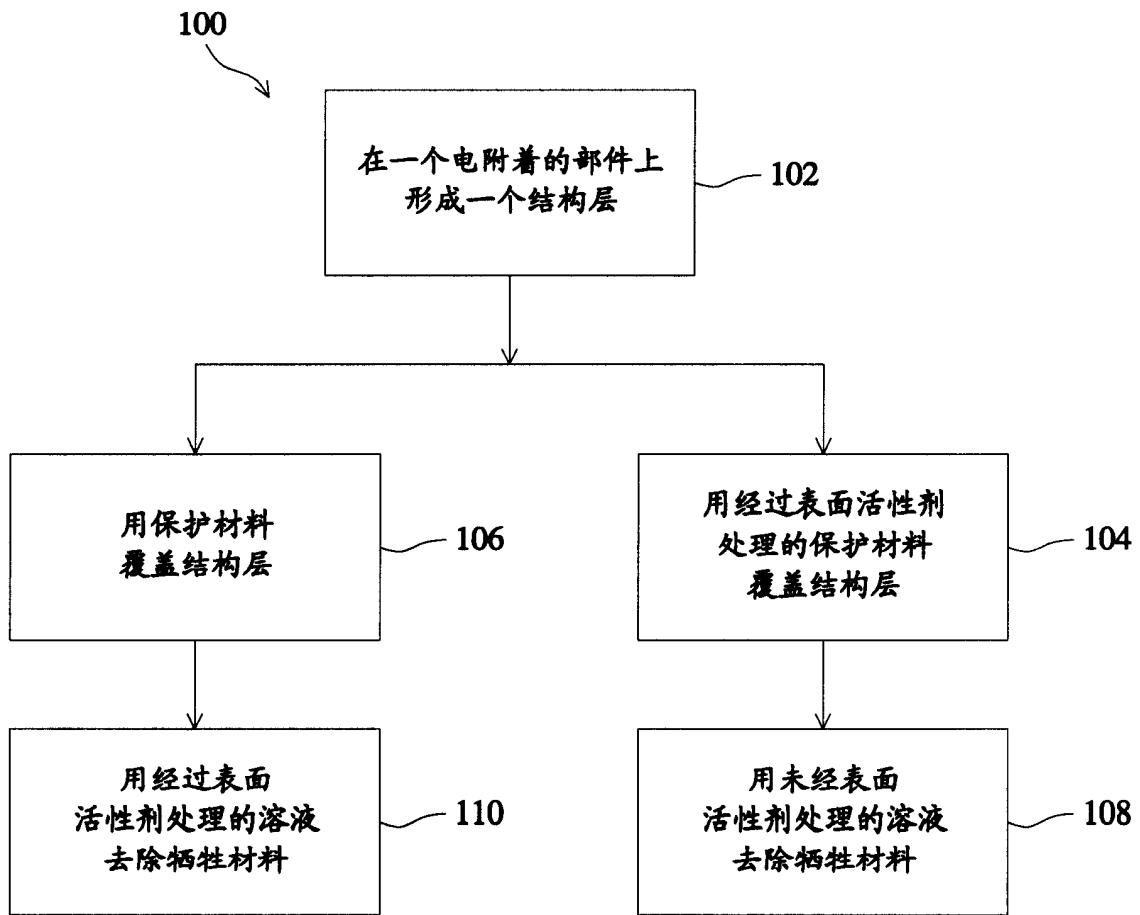


图1A

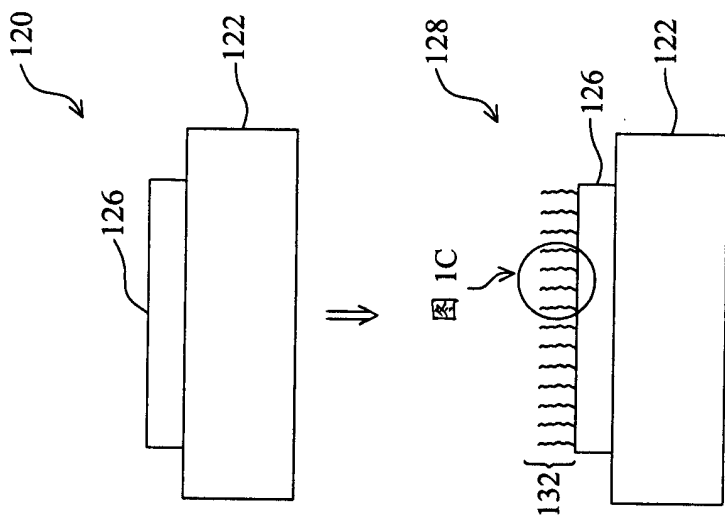


图 1B

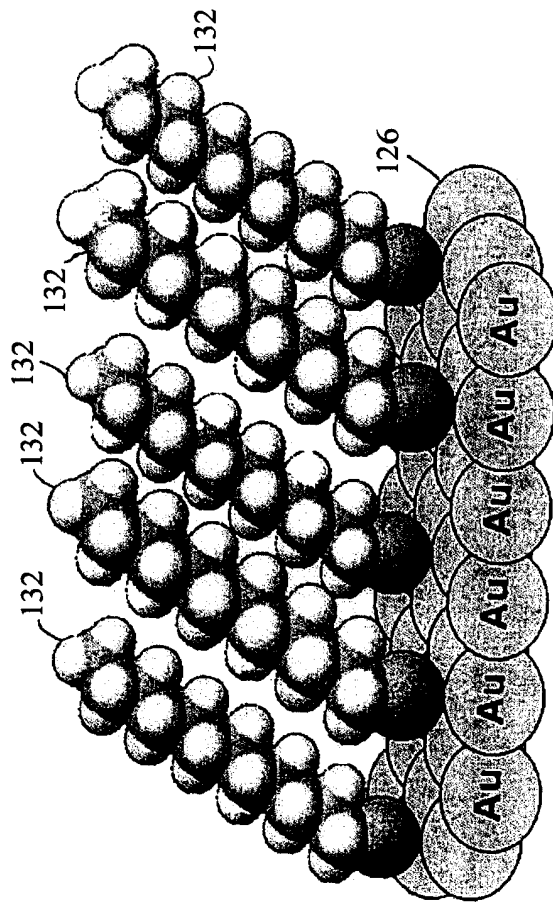


图 1C

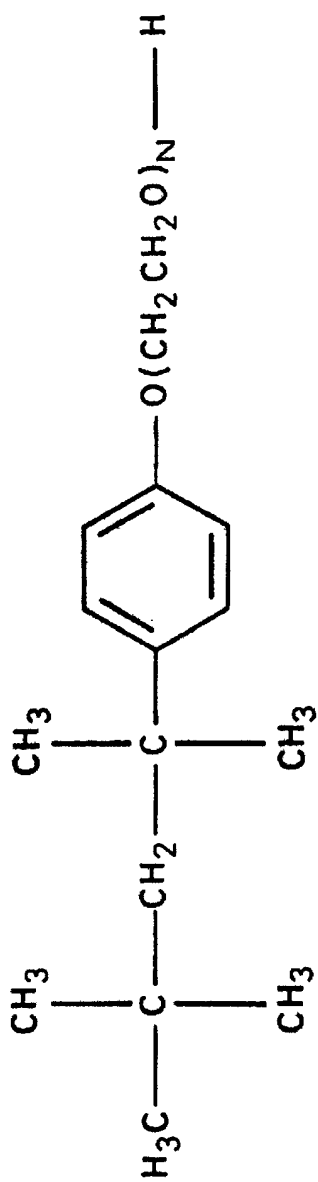


图 1D

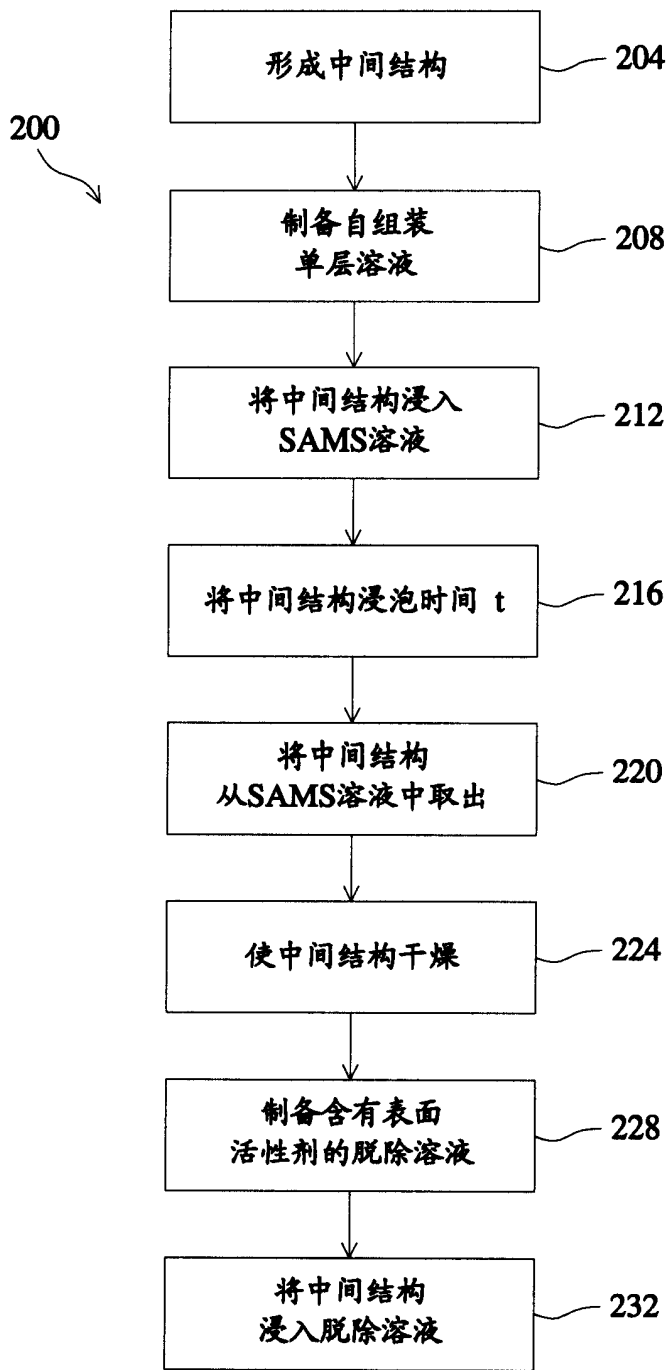


图2A

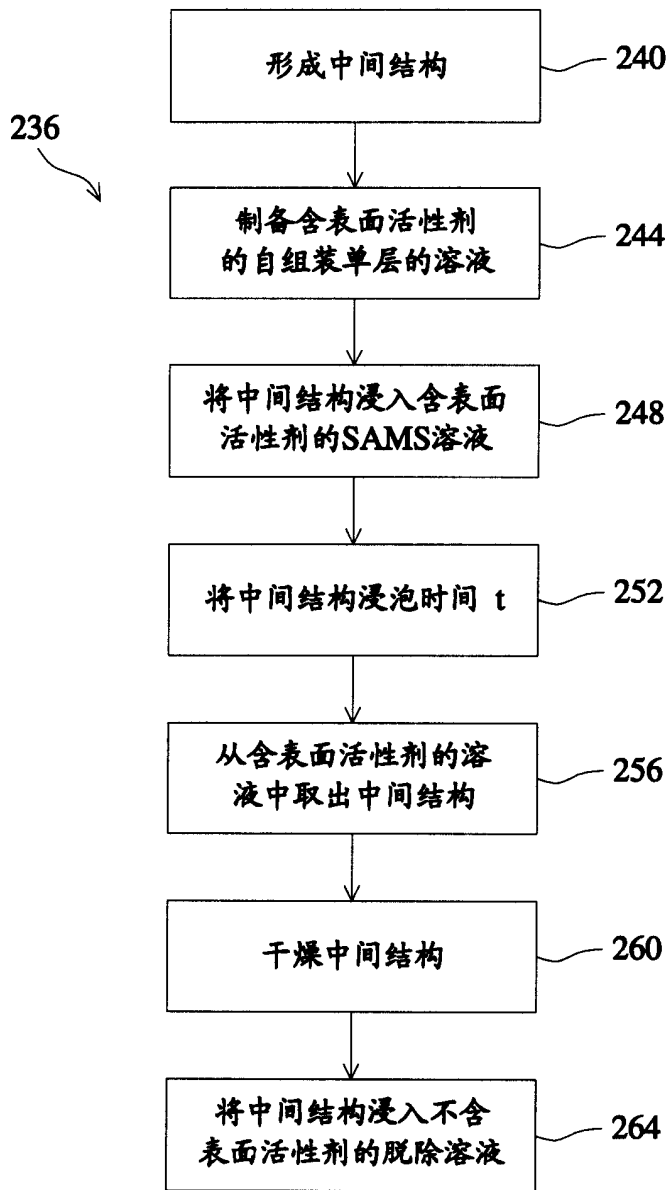


图2B

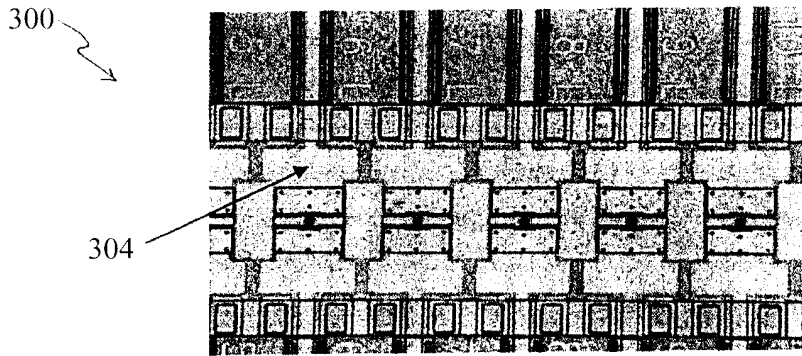


图 3A

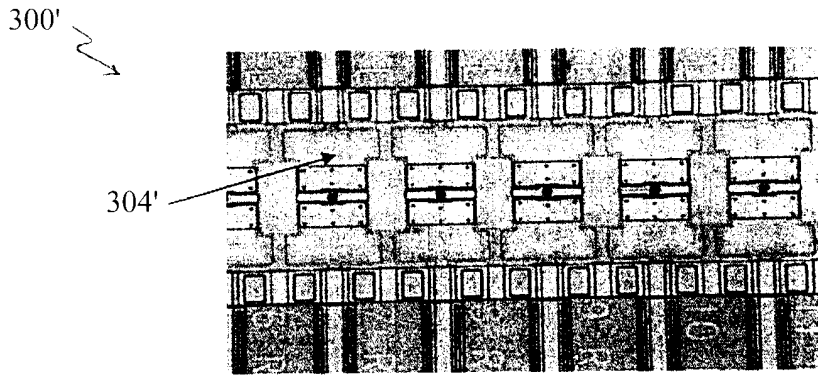


图 3B

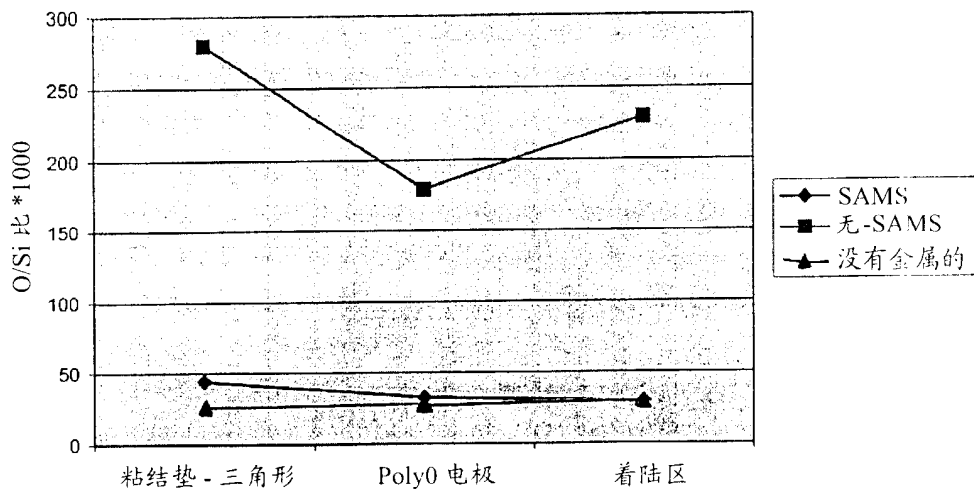


图 4

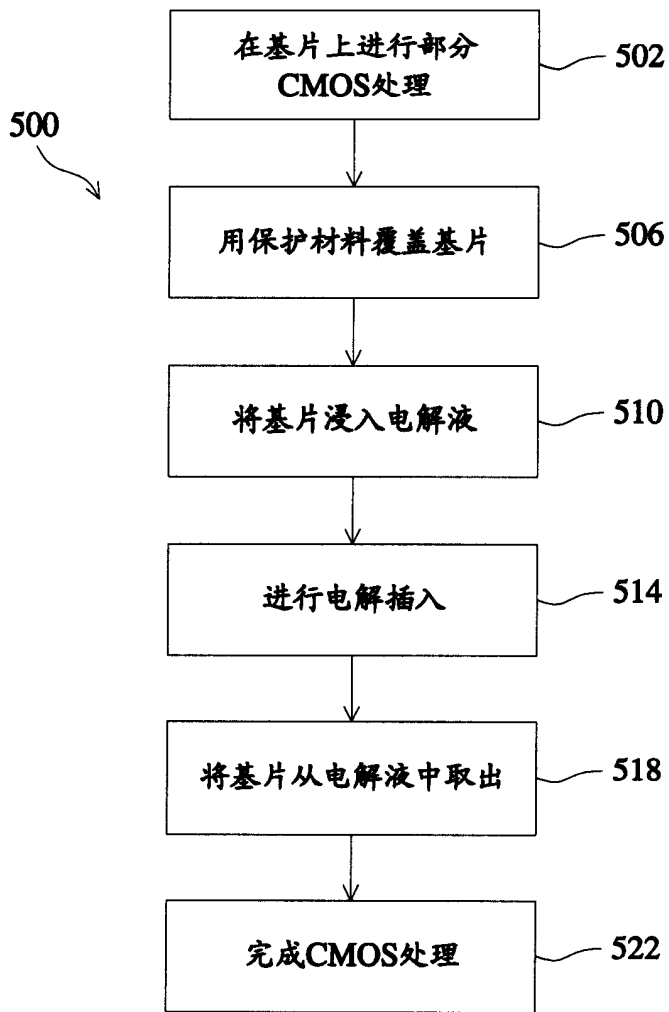


图5A

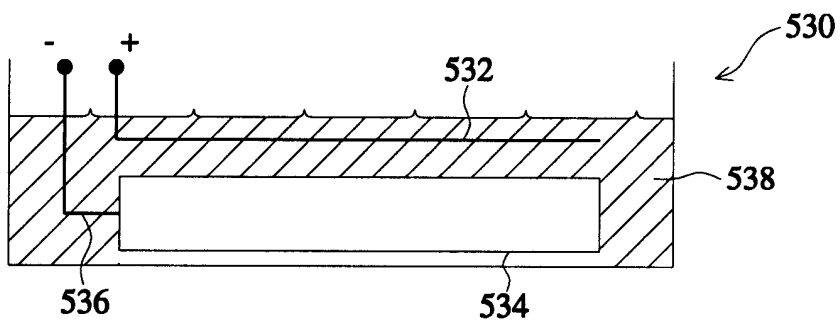


图5B

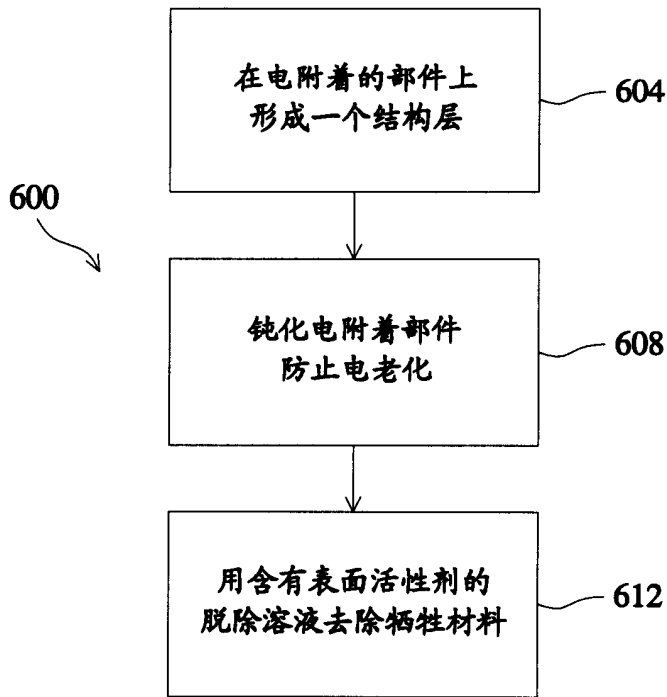


图6

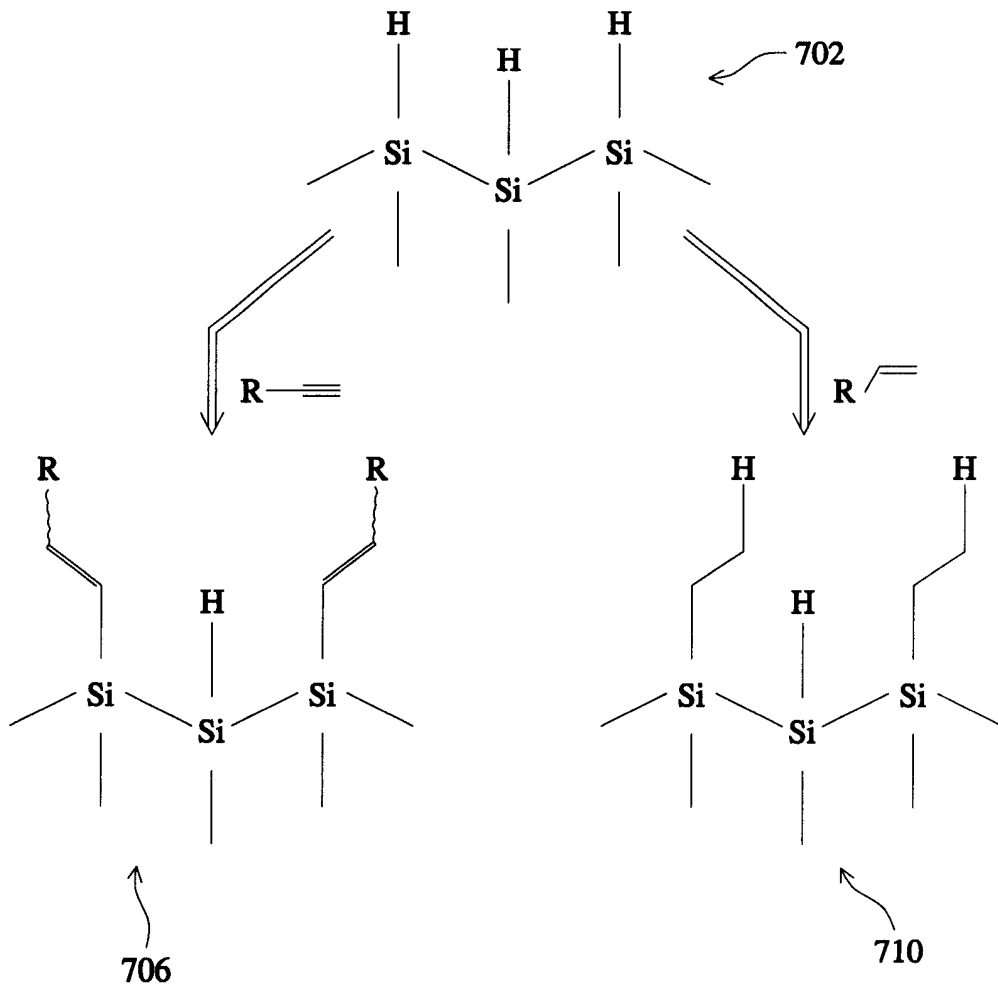


图7

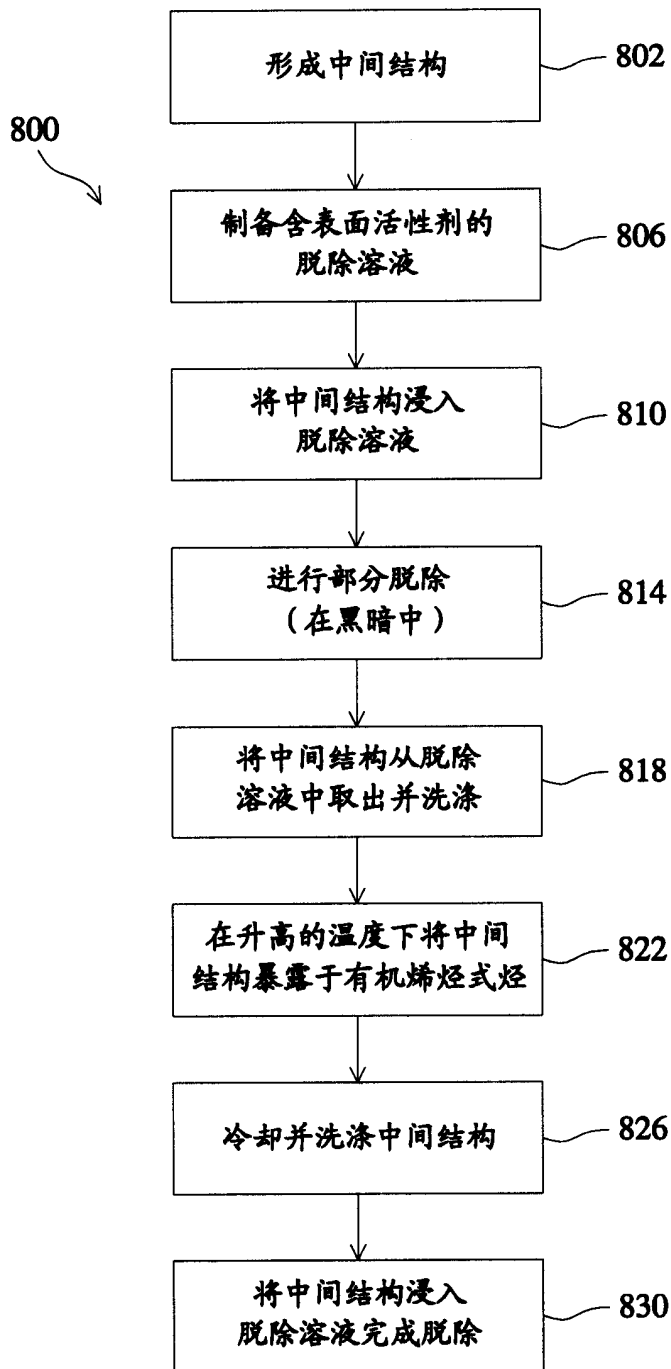


图8

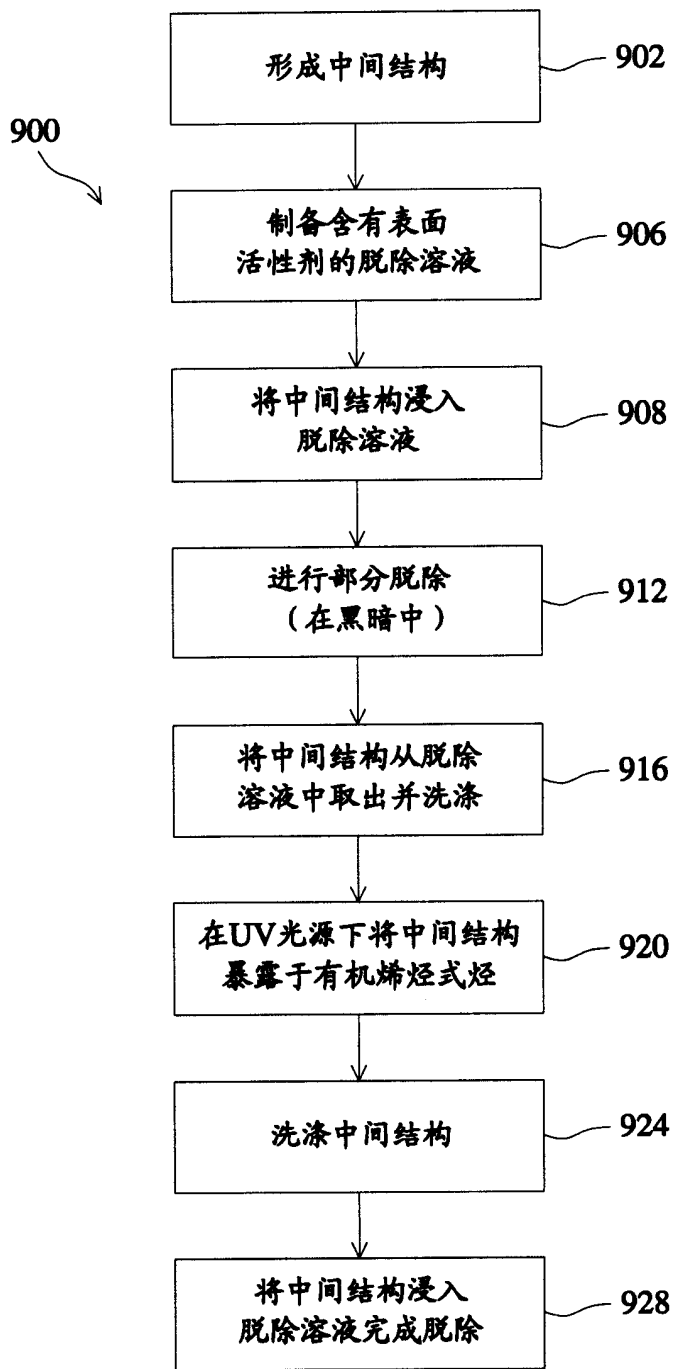


图9