

# 硅基微通道板微孔结构形貌的实验研究

吕文峰 周彬 罗建东 雷耀虎 郭金川 牛憨笨

(深圳大学 光电子器件与系统教育部重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要** 硅基微通道板(MCP)的重要技术挑战之一就是如何在硅基上制作高深宽比的微孔阵列结构。采用光助电化学刻蚀方法研究硅基高深宽比微孔阵列制作技术。考虑到实际反应条件下的物质输送、刻蚀液浓度、光照条件、温度等因素的影响都体现在刻蚀电流与电压上,重点研究了电流、电压与微结构形貌之间的关系。通过空间电荷区的大小以及刻蚀电流与溶液浓度之间的关系,得到合理的刻蚀参数。在5 inch(1 inch=2.54 cm)硅基上制作出深度达200  $\mu\text{m}$ 以上的均匀深孔,得到大面积、高深宽比的均匀微孔阵列,满足微通道板对结构形貌的要求。

**关键词** 光学器件;微孔阵列;光助电化学刻蚀;空间电荷区;深宽比;探测器

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.052301

## Experimental Study on the Pore Morphology of Silicon-Based Microchannel Plates

Lü Wenfeng Zhou Bin Luo Jiandong Lei Yaohu Guo Jinchuan Niu Hanben

(Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

**Abstract** One grand challenge of silicon-based microchannel plate (MCP) fabrication is to make the micro-pore array of high aspect ratio on the silicon wafer. Photo-assisted electrochemical etching technique is used to make such micro-pore arrays on n-type silicon substrate. Considering that the influences of matter transportation, solution concentration, illumination and temperature are reflected by the etching current and voltage under the actual etching conditions, the research is focused on the effects of the etching voltage and current on the morphology of the micro-pores. According to the structure and morphology of deep etching pores, the current, voltage and illumination are modified. Finally, the micro-pores of depth over 200  $\mu\text{m}$  are fabricated on a 5 inch (1 inch=2.54 cm) silicon wafer. The large-area uniform pore array of high-aspect ratio is obtained. It meets the structure parameter requirements of MCP post-production.

**Key words** optical devices; micro-pore array; photo-assisted electrochemical etching; space-charge region; aspect ratio; detector

**OCIS codes** 230.0040; 230.5160

## 1 引言

微通道板(MCP)是一种二维连续电子倍增真空器件,于1958年研制成功并逐渐发展起来。由于具有很高的电子增益,MCP被广泛应用于微弱信号的测量中。MCP作为像增强器的关键结构应用于微光夜视、高灵敏度粒子成像探测以及X射线诊断系统等领域<sup>[1]</sup>。传统的MCP主要用玻璃材料经过拉丝获得,其工艺流程可简单表示为:化料→制棒管→棒管配套→拉单丝→排一次复合棒→拉一次复丝→排板→热压→切割加工→腐蚀和清洗→氢处理→蒸电极→测试<sup>[2]</sup>。这种MCP所能提供的最小通道直径以及通道中心距、

收稿日期:2011-11-04;收到修改稿日期:2011-12-15;网络出版日期:2012-02-24

基金项目:国家自然科学基金(11074172)、深圳市科技研发资金重点实验室提升发展项目(CXB201005240011A)和深圳市科技计划基础研究重点项目(JC200903130326A)资助课题。

作者简介:吕文峰(1985—),男,硕士研究生,主要从事湿法刻蚀制作光电子关键器件技术方面的研究。

E-mail: 405082376@qq.com

导师简介:郭金川(1964—),男,博士,副研究员,主要从事光栅X射线相衬成像理论与关键器件技术、微制作技术等方面的研究。E-mail: jcguo@szu.edu.cn(通信联系人)

开口面积受到很大限制,影响其特性参数,成像质量差、寿命短、增益小,使用严重受限<sup>[2]</sup>。20世纪90年代,美国伽利略电子光学公司提出利用先进的半导体器件制作工艺并结合微制作技术(MMT)制造硅微通道板的设想。从此硅基MCP制作技术得到了一定的发展,受到广泛关注。硅基MCP的诞生,提高了成像器件的分辨率和增益,拓宽了MCP的应用范围<sup>[3,4]</sup>。

硅基MCP制作涉及硅的微加工技术,利用干法刻蚀或湿法刻蚀工艺,结合刻蚀掩模、光刻技术在硅衬底上“雕刻”出微结构。微光刻电铸模造(LIGA,德语Lithographie, Galanoformung和Abformung的缩写)和深反应离子刻蚀(DRIE)是目前主要的干法刻蚀工艺。LIGA工艺分为同步X射线光刻、电铸成型、注塑3个步骤。LIGA技术可以制作微米级的高深宽比微结构,制作精度达 $0.5\ \mu\text{m}$ ,深度在 $500\ \mu\text{m}$ 以上。但该技术制作中需要同步辐射X射线源,成本太高,同时由于受X射线源光斑大小影响,制作面积受限,很难满足大面积制作的需求<sup>[5]</sup>。DRIE是刻蚀气体分子在高频电场的作用下产生等离子体,等离子体中的自由基化学性质非常活跃,利用它与被刻蚀基体之间的化学反应,可以形成微通道结构,但其最大的缺点是成本比湿法刻蚀高出许多,同时它的深宽比很难达到30以上。

湿法微加工技术也是当前最主要的硅加工技术之一,利用湿法腐蚀剂作为加工手段,在硅基底上刻蚀出各种图形,其工艺流程可简单表示为:薄膜沉积→光刻→刻蚀。本文所采用的光助电化学刻蚀技术属于硅的湿法刻蚀技术,它具有选择性高、腐蚀速率快等优点,并且使高深宽比微孔制备成为可能。相比LIGA和DRIE技术,光助电化学刻蚀技术制作硅微通道更加灵活,可以利用现有半导体工艺,设备简单、制作成本低,在科研应用方面有非常明显的优势<sup>[6]</sup>。它的工作原理是在液态腐蚀剂中,通过控制光照产生空穴,在浓度梯度和电场作用下,使空穴到达刻蚀点,使该点处的硅发生溶解反应,实现硅的定向刻蚀。制作工艺包括:首先利用光刻技术,实现图形掩模;再通过碱性腐蚀液,在硅片表面形成已设计好图形结构的倒金字塔形凹坑;在背面光照情况下,凹坑的底部是电场最强的地方,通过电压、电流调节,控制微孔在液态腐蚀液中沿衬底的定向腐蚀,形成微孔阵列结构。

光助电化学刻蚀形成硅基微通道阵列是复杂的反应过程,尤其在大面积、高深宽比微孔阵列结构中,需要考虑实际反应条件对刻蚀电压的要求以及不同刻蚀深度、温度变化和气泡堆积所造成的物质输送问题<sup>[7]</sup>。本文对以上因素进行分析讨论,通过大量实验,最终实现了高深宽比微孔制作,满足后期MCP制作要求。

## 2 实验

光助电化学刻蚀制作硅基MCP微通道结构工艺包括背面欧姆接触层制作、诱导坑腐蚀、光助电化学刻蚀<sup>[8]</sup>。

图1为光助电化学刻蚀制作硅MCP阵列装置示意图。装置由4部分组成:反应液装置,反应液循环系统,水冷隔热系统以及卤素灯阵列。硅片固定在反应液装置底部,通过反应液循环系统,保证反应溶液的均匀性以及和硅片的充分接触。反应装置外部盛放冷却水,通过低温恒温槽,控制反应液温度保持恒定。硅片背面均匀分布的14盏卤素灯作为光源,在硅中激发产生电子空穴对。在靠近硅刻蚀面放置有铂金网,用作阴极。

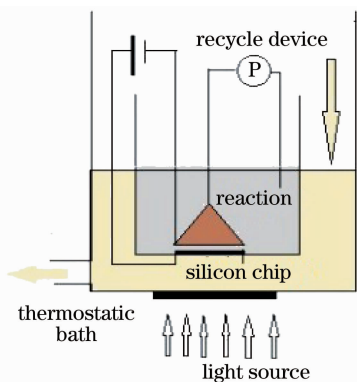


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

## 3 参数分析与实验结果

### 3.1 电压的影响

在给定阳极电流密度的情况下,硅片刻蚀中,空间电荷区的大小由空间电荷区电位决定。空间电荷区的宽度可表示为

$$\chi_{\text{SCR}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{\text{si}}V_{\text{eff}}}{qN_{\text{D}}}}, \quad (1)$$

式中 $N_{\text{D}}$ 为材料的掺杂浓度, $\epsilon_0$ 和 $\epsilon_{\text{si}}$ 分别为介电常数和硅的相对介电常数, $q$ 为电子电量。实验选择硅片样品的电阻率为 $6\ \Omega\cdot\text{cm}$ ,对应掺杂浓度<sup>[9]</sup> $N_{\text{D}}=10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ , $\chi_{\text{SCR}}=0.5R=1\ \mu\text{m}$ , $R$ 为掩模图形的直径,代入相

应的量可以得到  $V_{\text{eff}}=0.7596\text{ V}$ 。

以上关系仅仅给出在选定硅片样品的情况下满足空间电荷区要求的硅片两端电压。而在实际刻蚀过程中,由于刻蚀电压不是直接加在硅片两端,而是加载在实验反应装置两端,所以必须将实际反应装置的分压情况考虑在内。通过对实验装置建模分析,多次实验比较,最终得到  $2\text{ V}$  是比较合适的刻蚀电压值。电压是光助电化学刻蚀中重要的影响因素,而电压偏大或者偏小,都会对微孔阵列形貌造成影响。

### 3.2 电流密度随深度的变化

在实际的深孔阵列刻蚀过程中,随着刻蚀的深入,孔越来越深,反应中气泡析出,物质运输越来越慢,实际反应端面 HF 溶液的浓度逐渐减低导致电流密度逐渐下降。考虑到以上因素,在深孔刻蚀过程中,都要对电流密度进行修正,才能得到光滑、规则的深孔阵列。

微孔中,物质主要通过扩散的方式输送,分子的扩散通量<sup>[10]</sup>不随时间改变。微孔尖端处的反应液浓度  $c_{\text{tip}}$  可以通过电解质浓度  $c$ ,微孔的深度  $l$ ,扩散系数  $D_{\text{HF}}$  以及 HF 分子的流量  $F_{\text{HF}}$  表征

$$c_{\text{tip}} = c - F_{\text{HF}}l/D_{\text{HF}}. \quad (2)$$

刻蚀过程中,微孔尖端处反应最为剧烈时, HF 溶液浓度梯度线性下降,微孔的深度线性增长;当存在孔壁被 HF 溶液腐蚀时, HF 溶液浓度梯度下降和微孔的深度增长均为非线性变化<sup>[10,11]</sup>。

因此,要得到孔径稳定、光滑的微孔阵列,刻蚀时只有尖端处反应,孔壁钝化, HF 溶液浓度梯度和微孔深度呈线性变化,如(2)式。

已知  $c=5\%$ ,  $D_{\text{HF}}=1.4\ \mu\text{m}^{-1}$ 。将(2)式代入电流密度公式

$$j_{\text{ps}} = C c^{1.5} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right), \quad (3)$$

式中  $T$  代表温度,  $K = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$ , 刻蚀常数  $C = 3300\text{ A/cm}^2$ , 激活能  $E_a = 0.345\text{ eV}$ 。

在具体实验中,根据以往经验和我们实验时对温度以及反应液浓度的对比结果,采取  $21\text{ }^\circ\text{C}$  ( $294\text{ K}$ )、 $5\%$  体积分数的反应液进行刻蚀是比较理想的。表面图形占空比为  $0.5024$ , 将已知量代入电流密度公式

$$j_{\text{ps}} = C(5 - 0.004l)^{1.5} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) = 0.00407(5 - 0.004l)^{1.5}, \quad (4)$$

$$j = pj_{\text{ps}} = 0.5024 j_{\text{ps}} = 0.00204(5 - 0.004l)^{1.5}. \quad (5)$$

式中  $p$  为掩模图形占空比,  $p=0.5024$ 。

由此可计算出电流值

$$S_{\text{total}} = \pi\left(\frac{11}{2}\right)^2 = 95.03318\text{ cm}^2, \quad (6)$$

$$i = j \times S_{\text{total}} = 0.19387(5 - 0.004l)^{1.5}\text{ A}. \quad (7)$$

$S_{\text{total}}$  为实验刻蚀硅片的总面积。

利用 Matlab 做出电流和深度  $l$  的关系曲线,得到电流和深孔深度之间的关系如图 2(a) 所示,而将电流对刻蚀深度求导可得出如图 2(b) 所示关系。

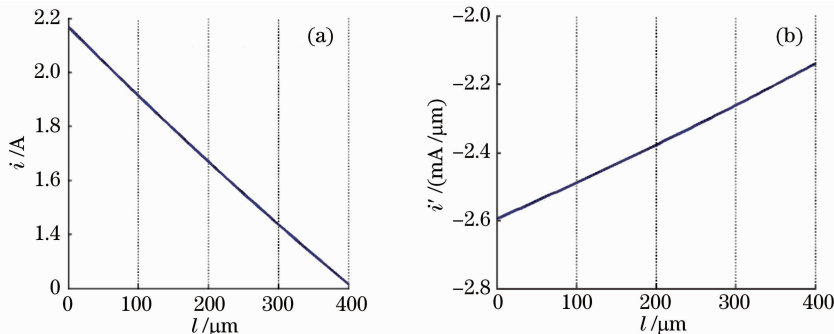


图 2 (a) 电流和微孔深度之间的关系;(b) 电流随刻蚀深度的变化趋势

Fig. 2 (a) Relationship between the etching current and the pore depth; (b) dependence of etching current changes on the pore depth

同时建立模型,对刻蚀过程中的总暗电流进行讨论。

微孔深刻蚀中产生的暗电流密度为<sup>[10]</sup>  $1 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,取最大值  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  进行计算,假设刻蚀  $100 \mu\text{m}$ ,对应的每个孔侧壁表面积为

$$S_{\text{side}} = 2\pi r \times 100 = 2513.27 \mu\text{m}^2 = 2.51 \times 10^{-5} \text{cm}^2. \quad (8)$$

5 inch 硅片上孔的总个数为

$$N_{\text{h}} = \frac{50\% \times \pi(11 \times 10^3/2)^2}{\pi(8/2)^2} = 0.9453 \times 10^6. \quad (9)$$

刻蚀  $100 \mu\text{m}$  对应的总的暗电流为

$$i_{\text{dark}} = 10 \times 2.51 \times 10^{-5} \times 0.9453 \times 10^6 \mu\text{A} = 237.27 \mu\text{A} = 0.237 \text{mA}. \quad (10)$$

这个值相对于图 2 曲线中刻蚀  $100 \mu\text{m}$  下降的电流值而言是非常小的,因此刻蚀中可以忽略,电流整体上遵循以上模拟的结果。

### 3.3 实验结果

图 3 给出在深孔阵列刻蚀中,不同电压、电流值下结果的扫描电镜(SEM)图片对比。图 3(a)为利用空间电荷区宽度计算电压值刻蚀微孔形貌的 SEM 图,虽然刻蚀尖端完好,但电压偏小,尖端电场对光照产生的空穴束缚不够,部分空穴进入侧壁,造成整个侧壁都受到腐蚀,孔壁壁厚减小。长时间刻蚀还会造成刻蚀不完全、孔隙现象出现。而当电压大于  $2 \text{V}$  时,如图 3(c)所示,会发生严重的侧向腐蚀,微孔孔壁出现分叉现象,而且电压越大这些现象越明显,同时出现微孔底端端面变形,通道孔径不一致。

相比较而言, $2 \text{V}$  是合适有效的电压值[图 3(b)]。在  $2 \text{V}$  外电场作用下形成的空间电荷区,空穴主要集中在刻蚀尖端,进而使孔壁发生钝化效应,不会产生侧向腐蚀,并且孔径形貌均匀、孔壁光滑,没有电压偏大或偏小时所出现的不理想形貌。

从以上不同电压下刻蚀结果对比, $2 \text{V}$  为比较理想的刻蚀电压,在  $2 \text{V}$  电压条件下,根据图 2(a)电流随深度的变化规律,对刻蚀电流进行修正,并与不修正电流时的刻蚀结果进行对比,结果如图 3(d)、(e)所示。

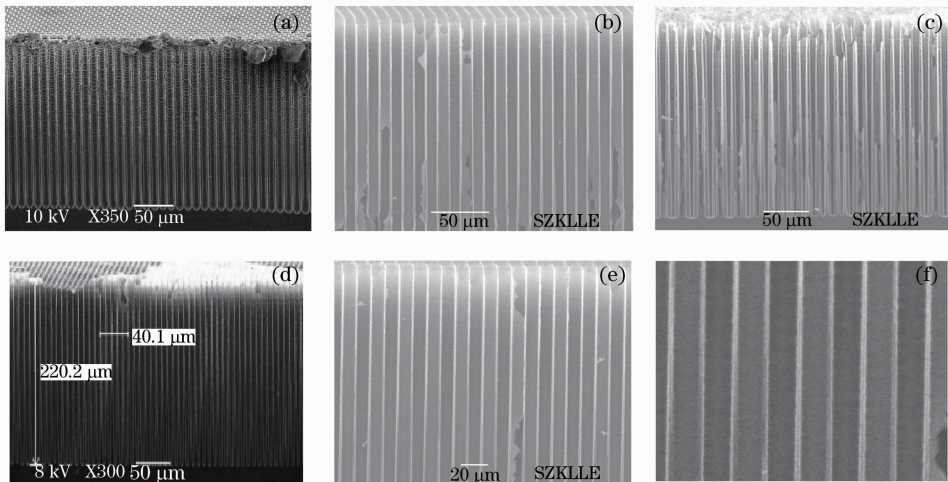


图 3 不同电压、电流条件下的微孔结构形貌 SEM 照片。(a)刻蚀电压为计算值;(b)刻蚀电压为  $2 \text{V}$ ;

(c)刻蚀电压大于  $2 \text{V}$ ;(d)刻蚀电压为  $2 \text{V}$ ,电流恒定;(e)刻蚀电压为  $2 \text{V}$ ,刻蚀电流递减;(f)微孔内壁形貌

Fig. 3 SEM photos of the micropores under different etching voltages and currents. (a) The voltage is the calculated value; (b) the voltage is  $2 \text{V}$ ; (c) the voltage is greater than  $2 \text{V}$ ; (d) the voltage is  $2 \text{V}$  and the current is constant; (e) the etching current is decreasing under the constant voltage of  $2 \text{V}$ ; (f) the inner wall morphology of the micropores

图 3(d)表明,在刻蚀电流恒定、无修正条件下,开口处刻蚀正常、壁厚均匀,随着深度的增大,物质的运输以及气泡输出的难度加大,接触不充分,孔壁出现明显不均匀现象,并且孔壁上壁薄、下壁较厚。图 3(e)、(f)则说明,当刻蚀电流根据深度变化的规律进行修正时,物质的运输及气泡的输出符合浓度变化的规律,整个刻蚀过程中通道壁光滑,壁厚均匀,通道直径恒定,深度满足要求,得到完好的高深宽比微孔阵列。

## 4 结 论

在大面积、高深宽比微孔阵列刻蚀中,根据刻蚀反应进行时物质相互作用的规律以及装置实际要求,对反应电压、电流进行实验修正。实验结果显示,该实验参数的修正很有意义。通过此参数修正能够实现深孔刻蚀通道阵列的制作,制备出的微孔通道有效深度达 200  $\mu\text{m}$  以上、深宽比满足需求,并且通道孔径恒定,孔壁光滑,达到了预期的效果,可满足后期 MCP 制作及应用的要求。

## 参 考 文 献

- 1 L. M. Goncalves, J. M. Rocha, C. Couto *et al.*. On-chip array of thermoelectric Peltier microcoolers[J]. *Sensors and Actuators A*, 2008, **145-146**: 75~80
- 2 Wang Li, Shang Xiaoxing, Wang Ying. Development of low-light level night vision[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(3): 56~60  
王 丽, 尚晓星, 王 瑛. 微光夜视仪的发展[J]. 激光与光电子学进展, 2008, **45**(3): 56~60
- 3 Peng Liang Ci, Shi Jing, Fei Wang *et al.*. Novel thermoelectric materials based on boron-doped silicon microchannel plates [J]. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(11): 1618~1620
- 4 S. M. Shank, J. Soave, A. M. Then *et al.*. Fabrication of high aspect ratio structures for microchannel plates[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1995, **13**(6): 2736~2740
- 5 Tai-ran Hsu. MEMS & Microsystems: Design and Manufacture[M] Beijing: China Machine Press, 2004  
徐泰然. MEMS 和微系统——设计与制造[M] 北京: 机械工业出版社, 2004
- 6 Chen Nan, Le Wushi, Long Gaoqun *et al.*. Manufacture technology of microchannel plate with high resolution[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(6): 062201  
陈 楠, 乐务时, 龙高群 等. 高分辨率微通道板制造技术[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(6): 062201
- 7 Zhang Xiaoge. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004  
章小鸽. 硅及其氧化物的电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 8 Zhao Zhigang, Bai Caili, Guo Jinchuan *et al.*. Fabrication of wall array by electrochemical etching of n-type silicon[C]. *SPIE*, 2007, **6836**: 68360W
- 9 Liu Enke. Semiconductor Physics[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2003  
刘恩科. 半导体物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003
- 10 Gu Mu, Wang Di, Ni Chen *et al.*. A pulsed X-ray facility for fluorescent lifetime measurement based on microchannel plate photomultiplier tube[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 813~816  
顾 牡, 王 迪, 倪 晨 等. 一种基于微通道板的脉冲 X 射线时间谱仪[J]. 光学学报, 2008, **28**(4): 813~816
- 11 V. Lehmann, H. Foell. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(2): 653~659