

doi: 10.3788/gzxb20124102.0228

大面积高深宽比硅微通道板阵列制作

吕文峰, 周彬, 罗建东, 郭金川

(深圳大学 光电子学研究所 教育部和广东省光电子器件与系统重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘 要:利用光辅助电化学刻蚀方法,在厚度为 $425\mu\text{m}$ 的 5 英寸硅片上,制作成深宽比达 50 以上的微通道板阵列结构.理论分析了影响微孔阵列形貌形成的关键因素,并结合实验条件,通过调整刻蚀电压值和根据莱曼模型修正实验电流值得到理想的孔壁形貌.结果表明,相比于目前在硅基上制作高深宽微结构的几种技术,光辅助电化学刻蚀方法能够实现孔壁光滑、面积大和深宽比高的微通道板阵列结构的低成本制作.

关键词:微制作;光辅助电化学刻蚀;深宽比;微通道板

中图分类号: TN223

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)02-0228-4

0 引言

微通道板(Microchannel Plate, MCP)作为成像器件的核心部件,具有高增益、低功耗、长寿命等优点,被广泛地应用于成像增强器、显示器、光电倍增管和高速阴极示波管等器件中^[1].微通道板经历了从传统铅酸盐玻璃、半导体玻璃微通道板到硅微通道板三代技术的发展^[2-3],而每一代技术发展,微通道板结构的材料、制作工艺都起到了决定性的作用.

传统的微通道板主要用玻璃材料经过拉丝获得,周期性差,其所能达到的最小通道直径以及通道中心距、开口面积等都受到很大限制,影响其特性参量,使用严重受限.硅的微通道结构作为第三代微通道板的核心部分,因其特殊的结构在很多领域得到了发展^[3-4].

20 世纪 90 年代初,美国伽利略电子-光学公司提出采用单晶硅材料,利用先进的半导体器件制造工艺和微米/纳米加工技术研制硅微通道板的设想.与传统工艺相比,新工艺可将基底材料与打拿极材料、微孔阵列与连续打拿极工艺分开,解决传统玻璃基 MCP 多纤维拉制和氢还原处理相互牵制的矛盾^[5-6].高深宽比硅基深孔阵列的制作涉及到硅材料的深刻蚀,与硅的微细加工^[7]等技术密切相关.1999 年 12 月美国纳米科学公司报告在 N 型 Si 上制作出微通道阵列.2002 年纳米科学公司报道已研制出孔径 $6\mu\text{m}$,中心距 $8\mu\text{m}$,孔深 $300\mu\text{m}$ 的硅通道阵列

样品,单片增益达 10^4 以上^[6].

国内的华东师范大学、长春理工大学和北方夜视等单位也一直开展这些方面的研究,至今尚未见大面积 MCP 的成品报道.对于高深宽比的硅基微通道的制备工艺,还需要进一步深入的探究.

本文分析了半导体光辅助电化学刻蚀技术的特点,并采用该方法在 5 英寸硅片上进行了具有高深宽比微结构的微通道阵列刻蚀实验研究,讨论了系统的 i - V 特性,以及刻蚀电压对通道形貌的影响,通过调整刻蚀电压值和根据 i - V 曲线修正实验电流值得到理想的孔壁形貌.研究结果对硅微通道板技术的实用化发展具有一定指导意义;同时,为基于硅基微结构的其他功能器件(如 MEMS 器件)的研制提供参考.

1 微加工技术在微通道制作中的应用

微加工技术(Micro-Manufacturing Technology, MMT)泛指特征尺寸在微米尺度的各种结构的制作方法,是制作微纳器件的基本途径.半导体技术的发展为微纳加工技术提供了发展的机遇,使得高深宽比微结构制作成为可能.尽管如此,在硅上实现深宽比在 25 以上的结构制作仍具挑战性,特别是大面积均匀性的要求,制作难度更大.硅基微通道板的最大难度就是如何获取具有高深宽比的深孔阵列.目前利用微制作技术制作微通道阵列的主要方法包括微光刻电铸模造(Lithographie, Galanoformung 和

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 11074172)、深圳市科技研发资金重点实验室提升项目(No. CXB201005240011A)和深圳市科技计划基础研究重点项目(No. JC200903130326A)资助

第一作者:吕文峰(1985-),男,硕士研究生,主要研究方向为 MEMS 系统湿法刻蚀. Email: lwf050235@163.com

导师(通讯作者):郭金川(1964-),男,副研究员、博士,主要研究方向为 x 射线相衬成像理论与关键器件技术. Email: jcguo@szu.edu.cn

收稿日期: 2011-09-13; **修回日期:** 2011-11-10

Abformung 三个词,即光刻、电铸和注塑的德文缩写, LIGA) 工艺、深反应离子刻蚀 (Deep Reaction Ion Etching, DRIE) 和光辅助电化学刻蚀 (Photo-assisted Electrochemical Etching, PEE) 等^[7-8].

1) LIGA 工艺. LIGA 首先由德国 W. Ehrfeld 教授于 1986 年为制作高深宽比的微结构提出, 随后人们提出并发展了代替同步 X 射线的准 LIGA 技术和牺牲层 SLIGA 技术. LIGA 技术分为同步 X 射线光刻、电铸成型、注塑 3 个步骤. LIGA 技术被视为微纳米制造技术最有前景的加工技术, 可以制作微米级高深宽比的微结构, 制作准确度达 $0.5 \mu\text{m}$, 深度在 $500 \mu\text{m}$ 以上, 同时取材广泛, 可以是金属、陶瓷、聚合物、玻璃等, 可制作任意截面形状图形结构.

但该技术由于制作中需要同步辐射 X 射线源, 制作成本太高, 使用推广严重受限, 同时由于 X 射线源光斑大小影响, 制作面积受限, 很难实现大面积制作.

2) 深度反应离子刻蚀 (DRIE). DRIE 属于化学反应为主的干法刻蚀技术领域, DRIE 技术为半导体硅刻蚀工艺而优化设计. 该方法稳定性好, 设备可靠性强. 刻蚀过程中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, 其最大的缺点是成本比湿法刻蚀高出许多, 另外, 深宽比很难超过 30 ^[7-8].

3) 光辅助电化学刻蚀 (PEE). 电化学刻蚀属于湿法刻蚀技术, 是一种采用液态腐蚀剂的湿法腐蚀工艺, 湿法刻蚀技术具有设备简单和操作成本低的优点, 并且刻蚀速率高, 选择性好, 是科研、生产常用的刻蚀手段^[9]. 在硅的溶解过程中, 必须有空穴的参与才能实现. 通过光生空穴并控制空穴的输运过程将空穴输送到反应点, 实现定点刻蚀, 就是光辅助电化学刻蚀技术. 由于利用光生载流子效应产生空穴, 以及空穴的可控性, 该方法可以实现很高的深宽比, 通常理论上可以达到 200 以上.

光辅助电化学刻蚀制作硅基微通道板的微通道结构工艺包括欧姆接触层制作, 诱导坑腐蚀, 光助电化学刻蚀等过程. 首先对抛光的硅片进行掩膜制作和背面透光电极制作, 并通过 KOH 腐蚀尖端图案, 利用硅的各向异性腐蚀, 形成倒金字塔形凹坑, 凹坑尖端处为空间电荷区电场最强的地方, 光生空穴扩散到空间电荷区后被强电场迅速抽送到尖端, 参与尖端点的硅溶解反应. 这样, 反应始终在硅的尖端进行, 并且在反应过程中, 保持尖端的形状不变. 通过背面均匀光照, 产生空穴, 维持反应持续进行.

相比 LIGA 和 DRIE 技术, 光辅助电化学刻蚀为硅微通道的制作提供了一个独特的方法. 使用电化学方法制作硅微通道板基板具有设备投资少, 使用灵活, 运行费用低, 可以达到很高的深宽比, 提高微通道板的增益, 同时开口面积比可以做到很高, 增强了 MCP 的探测效率. 因此, 该方法受到高度重视^[7-9].

表 1 几种刻蚀方法特性参量对比

Table 1 Parameter comparison of several etching methods

MMT	LIGA	DRIE	PEE
Minimum diameter	1	20	1
Aspect ratio	100	≤ 30	250
Area	Small	Small	Large/Small
Cost	High	High	Low

2 实验装置及实验分析

图 1 是硅基微通道板阵列光辅助电化学刻蚀装置示意图. 装置大致由四部分组成: 反应装置、反应液循环系统、水冷隔热系统以及光照系统. 硅片固定在聚四氟乙烯反应装置底部, 通过反应液与循环系统接触, 硅片固定时用万用表测量硅片不同位置处的电阻, 使硅片各点处的电阻相等, 保证受力均匀, 接触良好. 外部盛放冷却水, 通过低温恒温装置, 控制温度恒定, 避免光照引起冷却水升温. 硅片背面 13 盏卤素灯均匀分布作为光源, 光作用于硅片背面, 产生电子空穴对. 反应液循环系统上固定有阴极装置. 反应液循环系统的作用是循环刻蚀溶液, 保证刻蚀溶液与硅片上刻蚀孔充分接触的部分保持新鲜且没有气泡聚集. 实验过程中, 要保证反应装置内的温度与外桶水冷隔热系统冷却水的温度相同. 实验通过可控硅控制加在卤素灯上的电压以调节光强.

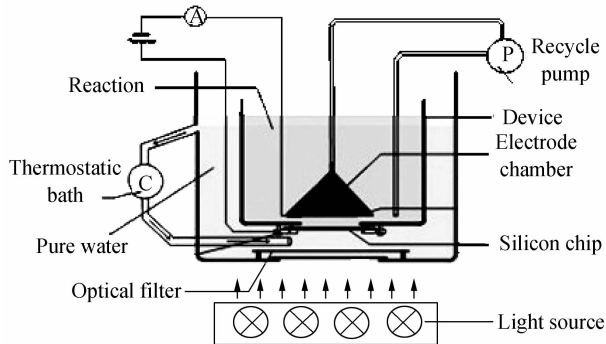


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

实验选择 N 型 $\langle 100 \rangle$ 晶向 5 英寸硅片, 电阻率在 $5 \sim 7 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间, 硅片厚度 $425 \mu\text{m}$ 左右. 掩膜图形为孔径 $8 \mu\text{m}$, 壁厚 $2 \mu\text{m}$ 的均匀分布的圆形图案, 占空比 p 为 0.5024 , 图 2 是掩膜图形显微照片.

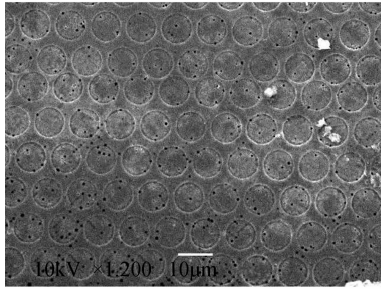


图2 刻蚀掩模图形
Fig. 2 Photo of the mask pattern

光辅助电化学刻蚀过程中,影响刻蚀形貌的因素诸多,包括:电压、电流密度、硅片材料电阻率、电流、光照、温度和 HF 溶液浓度等等.并且相互影响,对刻蚀微孔的形状,大小,孔壁平整度都产生不同程度的影响.

刻蚀过程中,深孔阵列中微孔的形成可以用 $i-V$ 曲线来表征^[10].在小电压下,电流随电极电压呈指数增加,当电压继续增加时,电流出现峰值,然后保持在一个相对稳定的值,开始衰减.微孔在小电压条件下的电流指数区内形成,而在电压偏大,对应电流进入电流衰减区时,发生抛光现象,无法形成规则的孔阵列.

图3是根据多次实验过程中记录数据,拟合得到的 $i-V$ 曲线.微孔阵列刻蚀就发生在指数区内.通过 $i-V$ 曲线,找到对应的临界电流值,实际刻蚀电流值应该小于这个电流.

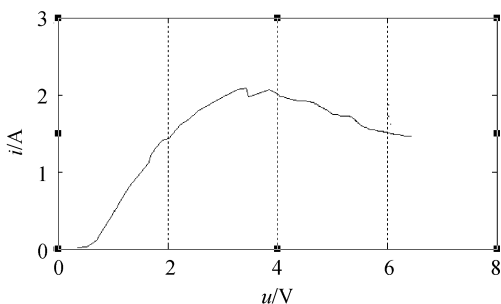


图3 实验数据拟合 $i-V$ 曲线
Fig. 3 Fitting $i-V$ curve by the experimental data

在给定阳极电流密度的情况下,硅片刻蚀中的空间电荷区的大小以及孔密度^[10-11]取决于空间电荷区内电位大小.空间电荷区的宽度由式(1)给定

$$\chi_{SCR} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{Si}V_{eff}}{qN_D}} \quad (1)$$

根据预先设计的图形结构可以得到空间电荷区的宽度最大值,即式(1)中的 χ_{SCR} 为 $1\mu\text{m}$,实验选择硅片的电阻率测量值为 $6\Omega\cdot\text{cm}$,根据电阻率与杂质浓度关系^[12]对应的掺杂浓度 $N_D = 10^{15}\text{cm}^{-3}$,代入 ϵ_{Si} 、 ϵ_0 的数值,可以得到 $V_{eff} = 0.7596\text{V}$.

实际中,所加刻蚀电压需要考虑反应液循环装

置与溶液、硅片与溶液、硅片与电极等接触处分压情况.对实验反应装置进行测量得到:反应液循环装置到硅片的距离为 2.3cm ,反应装置的口径大小为 22cm .取硅片厚度为 $425\mu\text{m}$,有效直径为 11cm ,5%浓度的刻蚀溶液对应电阻率为 $24\Omega\cdot\text{cm}$,分别计算得到反应溶液和硅片的电阻^[12-13]:
 $R_{Si} = \rho \frac{l}{S} = 0.0025\Omega$;计算得到溶液的电阻 $R_{液} = 0.1252\Omega$.因此,硅片两端的电阻只是实际反应装置中两个电极之间电阻的一部分.所以加在阴极、阳极两端的电压应该大于计算电压 0.7596V .通过多次实验并根据 $i-V$ 曲线,得到理想的刻蚀电压值是 2V .

刻蚀电压是光辅助电化学刻蚀中对结构形貌产生影响的重要因素,电压偏大或者偏小都会造成微孔形貌产生畸变.图4是不同电压值刻蚀结果的对比.

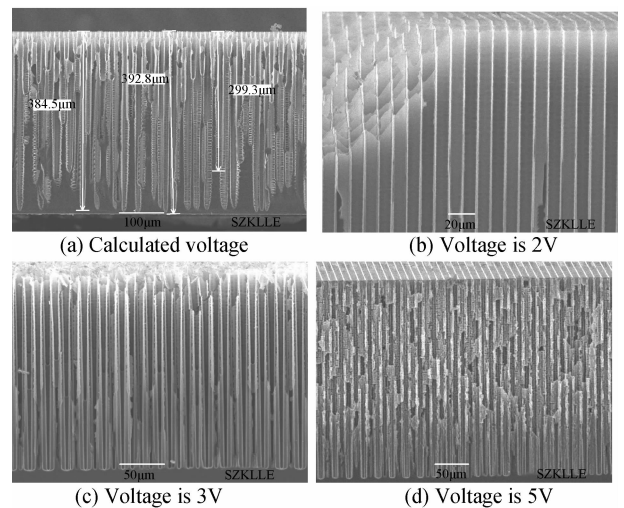


图4 不同刻蚀电压下微孔形貌的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photos of the pore array under different etching voltages

图4(a)是根据计算得到的有效刻蚀电压产生的微孔形貌.电压偏小,尖端吸引空穴的能力减弱,一部分空穴进入侧壁附近较薄的空间电荷区,造成侧壁腐蚀,壁厚逐渐减小.随着刻蚀时间的延长,图中出现刻蚀不完全的现象,一部分孔消失,盲孔很严重,这种现象与空间电荷区宽度过小有关.

图4(b)是在 2V 刻蚀电压下制作的深孔阵列形貌.在该电压下形成的空间电荷区可以使空穴绝大部分集中到刻蚀尖端,进而使孔壁发生溶解的几率降低,大大减小了侧向腐蚀.孔径形貌均匀,规律,孔壁光滑.相比之下, 2V 的刻蚀电压较为理想.

图4(c)、(d)给出的照片是 3V 和 5V 刻蚀电压下的结果.可以看出,侧向腐蚀严重,刻蚀孔的底部有变形,个别地方出现孔与孔之间的串通,造成底部

一致性变差,而且随着电压的继续加大,出现侧向钻蚀现象.通道孔径不一致,大小无规律.过大的刻蚀电压,刻蚀的结果变差.

3 结论

实验结果表明,选择 5 英寸 N 型(1 0 0)晶向硅片,采用光辅助电化学刻蚀方法能够实现大面积、高深宽比微通道板阵列结构的制作.微孔深度可以达到 300 μm .通过对实验模型的分析 and 参量讨论,选择合适的过程参量,可以得到孔壁光滑,深宽比满足要求的微孔阵列结构,为制作大面积硅基 MCP 奠定技术基础.

参考文献

- [1] 邹异松,刘玉凤,白廷柱.光电成像原理[M].北京:北京理工大学出版社,1997.
- [2] GONCALVES L M, ROCHA J M, COUTO C, *et al.* On-chip array of thermoelectric peltier microcoolers[J]. *Sensors and Actuators A*, 2008, **4**(5): 75-80.
- [3] SHANK S M, SOAVE J, THEN A M, *et al.* Fabrication of high aspect ratio structures for microchannel plates[J]. *J Vac Sci Technol*, 1995, **B13**(6): 2736-2740.
- [4] YAN Jin-liang. Operating effectiveness of electron transmission film at the input of MCP[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2): 164-166.
闫金良.微通道板电子投射膜的工作特性[J].光子学报, 2004, **33**(2): 164-166.
- [5] YANG Wen-zheng, TIAN Jin-shou. Spatially resolved

- research of picosecond x-ray multiframes camera with gated microchannel plate[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(12): 2201-2214.
- 杨文正,田进寿.微通道板行波选通 X 射线皮秒分幅相机动态空间分辨率的优化[J].光子学报, 2007, **36**(12): 2201-2214.
- [6] SUN Zhong-wen. Effect of acid etching on electrical performances of microchannel plat[J]. *Appl Opt*, 2008, **29**(2): 161-165.
 - [7] JU Li. The design of blazed silicon grating by deflecting crystal orientation (111) silicon wafer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(6): 755-757.
鞠挥.偏晶向(111)硅片闪耀光栅的制作[J].光子学报, 2004, **33**(6): 755-757.
 - [8] CI Peng-liang, JING Shi, WANG Fei, *et al.* Novel thermoelectric materials based on boron-doped silicon microchannel plates[J]. *Materials Letters*, 2011, **65**(2011): 618-1620.
 - [9] 章小鸽.硅及其氧化物的电化学[M].北京:化学工业出版社, 2004.
 - [10] GAO Yan-jun, DUANMU Qing-duo, WANG Guo-zheng. Formation of a silicon micropore array of a two-dimension electron multiplier by photo electrochemical etching [J]. *Journal of Semiconductors*, 2009, **30**(2): 022001.
 - [11] ZHENG W H, REECE P, SUN B Q, *et al.* Broadband laser mirrors made from porous silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, (84): 3519-3521.
 - [12] 刘恩科.半导体物理[M].北京:电子工业出版社, 2003.
 - [13] ZHAO Zhi-gang, BAI Cai-li, GUO Jin-chuan, *et al.* Fabrication of wall array by electrochemical etching of n-type silicon[C]. *SPIE*, 2007, **6836**: 68360W-1-68360W-5.

Fabrication of Silicon-based Micro Pore Array with Large-area and High Aspect-ratio by Photo-electrochemical Etching

LÜ Wen-feng, ZHOU Bin, LUO Jian-dong, GUO Jin-chuan

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

Abstract: The micro pore array with the feature of aspect ratio of more than 50 was fabricated on a 5-inch silicon wafer by means of photo-assisted electrochemical etching technique. After analyzing the factors that determine the morphology of pores, the following experiments were proceeded to study the relation of pore morphology to the etching voltage and electric current. When choosing a current by i - V curve, several different etching voltages were applied respectively and corresponding wafer was fabricated by adjusting experimental parameters according to the Lehmann's model. It was found that the better pores could be produced under a voltage of 2 V. The results show that photo-assisted electrochemical etching technique can be more adopted to make the large area micro-pore array of high aspect-ratio on silicon wafer with low cost, being compared to the state of the art of micro-manufacturing technology.

Key words: Micro-manufacturing; Photo-assisted electrochemical etching; Aspect-ratio; Microchannel plate