

## Al膜的微孔阵列湿法腐蚀技术研究

韩军<sup>1</sup>, 范琳琳<sup>1,2</sup>, 刘欢<sup>1,3</sup>

(1. 西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安应用光学研究所, 陕西 西安 710065;  
3. 微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 微通道板(Microchannel Plate, MCP)是像增强器中实现电子倍增的关键器件。以硅为基体制备的微通道板相对于传统的微通道板在性能方面有很大的提高。在对硅进行反应离子深刻蚀(DRIE)前,需要对充当掩蔽层的金属铝膜进行湿法腐蚀。对于掩模图形为孔径 $10\ \mu\text{m}$ 、孔间距 $5\ \mu\text{m}$ 的大面阵的微孔阵列,在腐蚀过程中,微孔孔径较小导致溶液对流困难且反应生成物 $\text{H}_2$ 极易吸附在反应界面上,影响反应物质的输送和化学反应的进行。如果腐蚀参数不合适,阵列式微孔图形会出现随机腐蚀、不完全腐蚀、过腐蚀等现象。通过加入表面活性剂,减小溶液中表面应力,可以促使反应物 $\text{H}_2$ 排出。同时通过逐一控制变量,研究了腐蚀液浓度、腐蚀液温度和腐蚀时间对腐蚀结果的影响。结果表明,腐蚀速率与腐蚀液浓度、腐蚀液温度成正比。通过参数优化,得到了最佳的腐蚀参数。此时图形完整,尺寸准确,解决了微孔阵列的图形化问题。

**关键词:** Al膜湿法腐蚀; 微孔阵列图形; 腐蚀浓度; 温度; 腐蚀时间

**中图分类号:** TB756 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)10-3055-06

## Al micropore array wet etching

Han Jun<sup>1</sup>, Fan Linlin<sup>1,2</sup>, Liu Huan<sup>1,3</sup>

(1. School of Photoelectrical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China;  
2. Xi'an Institute of Applied Optics, Xi'an 710065, China;  
3. Science and Technology on Low-light Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Microchannel plate is the key component of the image intensifier. Compared with traditional MCP, Si-MCP has a great improvement in performance. Before DRIE in Si, the wet etching is necessary in the Al film. As the film pattern was the big area and periodic micropore with the pore of  $10\ \mu\text{m}$ , the pitch of  $5\ \mu\text{m}$ , the micropore resulted in the  $\text{H}_2$  absorbing on the reaction interface easily and affecting on the reaction. Meanwhile, the arrayed micropore pattern would appear random corrosion, incomplete corrosion and over etching because of the inappropriate corrosion parameters. By adding surfactants, the surface stress can be reduced, which can promote the reaction  $\text{H}_2$  discharge. By individually controlling variable, the affects of the corrosive concentration, temperature and the etching time on the result were focused. The results shows the corrosion rate is proportional to the corrosive concentration and temperature. By optimizing parameters, the best corrosion parameter is got. The pattern is complete and

收稿日期:2015-02-13; 修订日期:2015-03-17

基金项目:总装备部预研基金;微光夜视技术重点实验室基金(J20130203)

作者简介:范琳琳(1989-),男,硕士生,主要从事光电测试计量技术方面的研究。Email:aizhulin1314@126.com

导师简介:韩军(1963-),男,教授,博士,主要从事光电检测方面的研究。Email:HanJun513@126.com

the size is accurate. The pattern of the arrayed micropore is solved which has a important significance to the DRIE.

**Key words:** wet etching; aluminum periodic micropore array; corrosive concentration; temperature; etching time

## 0 引言

微光夜视技术作为主要为夜战服务的军用电电子高新技术, 其在现代高新技术局部战争和野战中的作用和地位变得更加突出和重要<sup>[1]</sup>。随着微光技术的快速发展, 器件、系统性水平也在不断提高, 微光夜视技术在未来信息化战争和高新技术战争中将具有巨大的发展潜力和广泛的应用前景。微光夜视系统以像增强器为核心器件, 它由光电阴极、微通道板(MCP)和荧光屏三大部分组成。微通道板(MCP)是像增强器中电子倍增的关键器件, 它由数百万根单通道电子倍增器(CEM)集合而成, 具有薄片式蜂窝状结构。

传统 MCP 多采用还原铅硅酸盐玻璃拉制而成, 由于其存在玻璃纤维热控制和氢还原工艺间、皮芯料选择间互相制约以及工艺技术的某些局限性, 制作微孔直径小于  $5\ \mu\text{m}$ 、大动态范围的 MCP 更加困难<sup>[2]</sup>。20 世纪 70 年代, 美国伽利略电子-光学公司 J. R. Horton 等人提出用半导体微细加工技术制造 MCP 的新技术, 并列入美国国家标准与技术研究院(NIST)的先进技术项目计划(ATP), 项目名称为微通道板先进技术 (Advanced Technology for Microchannel Plates, AT-MCP)。硅微通道板(Si-MCP)<sup>[3]</sup>是以硅材料为基体材料, 采用半导体微细加工技术这一新工艺制造的微通道板, 它克服了传统的 MCP 生产工艺中遇到的玻璃多纤维拉制工艺与后继氢还原处理间相互牵连问题, 同时硅微通道板在制作中能够将微孔深通道阵列的加工工艺与连续打拿极的形成工艺分开, 从而使 MCP 基底材料的热控制性能与优异电极性能之间的矛盾得到了彻底地解决。

利用半导体微细加工技术制备 Si-MCP 时, 为了确保将掩模版上孔径  $10\ \mu\text{m}$ 、孔间距  $5\ \mu\text{m}$  的微孔阵列图形精准地转移到硅基体上, 一般会在其表面生长一层抗刻蚀比高的薄膜来作为掩蔽层。而基体

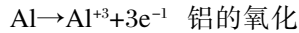
上生长的这一层保护性质的薄膜在曝光显影之后要进行刻蚀, 从而形成所需的微孔阵列掩膜层<sup>[4]</sup>。Al 薄膜具有抗刻蚀比高、易于溅射沉积、材料廉价且易获取、制备工艺简单等优点, 因此可用来作为 DRIE 中的掩蔽层。对 Al 膜进行干法刻蚀时, 刻蚀速率低, 对胶的选择性低, 硅表面残留物多, 腔内玷污严重<sup>[5]</sup>。湿法腐蚀相对于干法刻蚀具有刻蚀速率快、高的选择性、无衬底损伤等优势, 因此可用来对 Al 膜的微孔阵列进行刻蚀。

## 1 实验

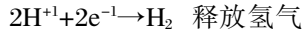
通过标准的 RCA 清洗工艺清洗硅片衬底以去除表面的颗粒和自然氧化层, 将清洗后的硅片用氮气吹干并放入由中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的 JPG560BV 型磁控溅射镀膜机进行实验, 该实验设置铝膜厚度为  $200\ \text{nm}$ 。选择铝靶材为直径为  $100\ \text{mm}$ , 厚度  $7\ \text{mm}$ , 纯度为  $99.999\%$ , 设置工作气体为  $99.99\%$  的氩气, 真空为  $5.0 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 。在铝膜镀制后, 紧接着进行光刻实验, 采用 EPG533 光刻胶, 利用中国科学院微电子研究所研制的 KW-4A 型匀胶机进行匀胶, 采用 MIRAKTM Thermolyne 型热板进行前烘, 利用美国 Quintel 公司研制开发的 Q4000 型光刻机进行曝光, 然后采用 KMP PD238-II 型显影液进行显影, 将掩模版图形转移到光刻胶上, 为接下来的湿法腐蚀做准备。

在 IC 工艺中, 大多数的湿法腐蚀工艺是将晶片浸入化学溶液中或是将腐蚀溶液喷洒在晶片表面。对铝的湿法腐蚀, 采用浸入式, 将硅片泡在腐蚀溶液中, 同时伴有一定的机械搅动以确保腐蚀的均匀度与一致的腐蚀速率。采用硝酸和磷酸作为腐蚀性酸溶液, 硝酸和铝生成  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 提高硝酸的含量可以提高腐蚀速率, 但是不能加的太多, 否则会影响光刻胶的刻蚀能力<sup>[6]</sup>。磷酸和水用来剥离铝的氧化物。铝的湿法腐蚀机理主要过程如下。

(1) 铝和硝酸发生反应:



(2) 磷酸反应生成铝盐:



该实验以湿法腐蚀 Al 薄膜作为研究对象,刻蚀的图形为孔径  $10 \mu\text{m}$ 、孔间距  $5 \mu\text{m}$  大面阵微孔阵列,主要研究了表面活性剂和腐蚀参数对腐蚀结果的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面活性剂的影响

在化学反应刻蚀中,光刻胶微孔通道内反应物质的输送主要由对流和扩散这两种运动组成。微通道内液体的对流主要是通过化学反应气体  $\text{H}_2$  的排出运动来实现的,反应产物  $\text{H}_2$  如不能尽快排出通道,则有可能吸附到化学反应界面上,进而影响反应物质的输送和化学反应的进行。由于腐蚀图形的孔径为  $10 \mu\text{m}$ ,孔径较小造成气体不易排出,极易吸附在反应界面上,对铝膜的局部表面形成掩蔽的作用,使化学反应效果局部不均匀。取  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ :去离子水按照体积比为 50:3:10:9 的比例配成溶液,腐蚀液的温度为  $55^\circ\text{C}$ ,图 1 为未加入表面活性剂时不同腐蚀时间下的结果。

从图中可以看出,当未加入表面活性剂时,反应生成物  $\text{H}_2$  吸附在 Al 膜表面,造成表面粗糙不平,同时也影响了化学反应的进行。增加腐蚀时间,并不能消除由于  $\text{H}_2$  吸附带来的影响。

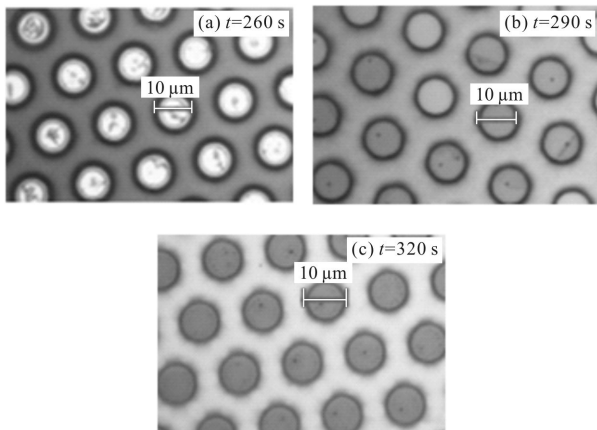


图 1 未加入表面活性剂不同时间下的腐蚀结果(1000x)

Fig.1 Results without any surfactant in different time

采用  $\text{CH}_3\text{COOH}$  作为表面活性剂,可以减小溶液中的表面张力。表面张力出现在腐蚀过程中组成分子的相互吸引,这使得液体表面具有类似于伸展了的弹性薄膜的性质,水分子在无机溶液中具有很高的表面张力。水溶液中有机材料的出现会导致表面张力的减小。表面活性剂的作用机理是通过表面活性剂分子或离子形态发生特性吸附实现的,表面活性剂发生特性吸附与自身化学特性相关。表面活性剂减小表面张力会有两种效果,首先它会减小氢气泡的大小,其次使得生成的气泡更容易从溶液中排出。图 2 为相同的条件下,加入表面活性剂  $\text{CH}_3\text{COOH}$  后的腐蚀结果图。

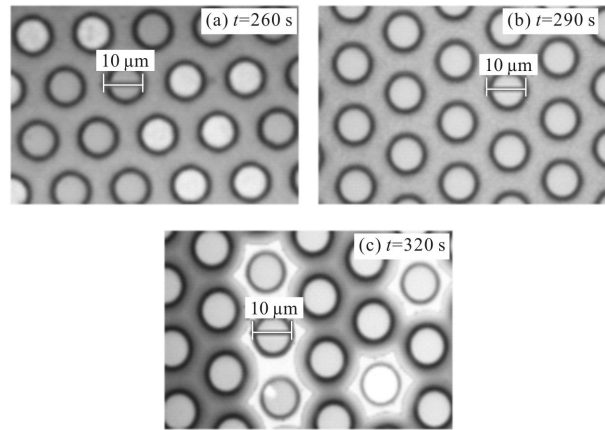


图 2 加入乙酸后腐蚀结果(1000x)

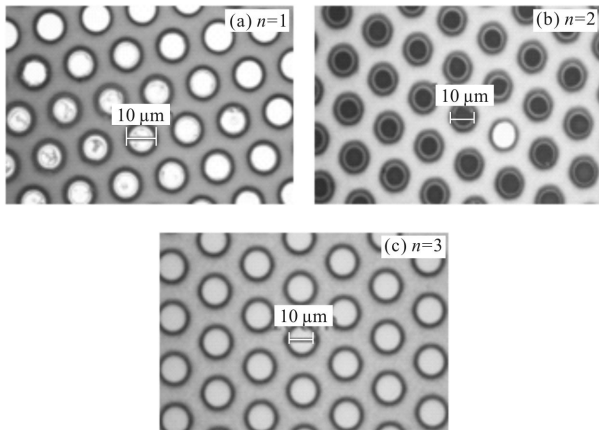
Fig.2 Etching result of adding  $\text{CH}_3\text{COOH}$

相对于图 1,可以看出在相同的时间内,当加入表面活性剂后,反应速率不仅提高,而且表面粗糙度也得以改善,这说明表面活性剂能够减少反应生成物  $\text{H}_2$  的吸附,使得微通道内液体实现对流,从而促使化学反应的顺利进行。

### 2.2 腐蚀液浓度的影响

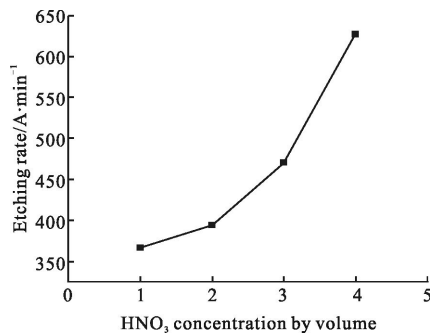
从湿法腐蚀的机理中可以看出,在对 Al 薄膜进行湿法腐蚀时,起主要作用的是  $\text{HNO}_3$ ,因此文中主要研究了  $\text{HNO}_3$  浓度对腐蚀质量的影响。采用  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ :去离子水按照体积比为 50:n:10:9 的比例配成溶液,n 为  $\text{HNO}_3$  的剂量,加热至  $60^\circ\text{C}$  对光刻胶掩蔽下的铝膜进行湿法刻蚀。

(1) 设置腐蚀时间为 5 min,研究当 n 分别为 1、2、3 时, $\text{HNO}_3$  浓度对腐蚀结果的影响,结果如图 3 所示。

图 3 不同 HNO<sub>3</sub> 浓度对腐蚀结果的影响(1000x)Fig.3 Effects of different HNO<sub>3</sub> concentrations on etching result

实验发现,当HNO<sub>3</sub>浓度较低时,在规定的时间内,没有完成腐蚀,大部分仍在反应过程中,如图3(a)所示。随着HNO<sub>3</sub>浓度的增大,腐蚀结果逐渐变好,大部分的铝膜被腐蚀,但仍有少量的铝膜未被完全腐蚀,如图3(b)所示。继续增大HNO<sub>3</sub>浓度,残留的铝膜被腐蚀掉,此时腐蚀结果最好,如图3(c)所示。分析以上现象,当HNO<sub>3</sub>浓度比较低时,腐蚀液中参与反应的HNO<sub>3</sub>分子也就越少,只有少量的铝被氧化腐蚀掉。随着HNO<sub>3</sub>浓度的增大,反应活性分子也就越多,大部分铝被腐蚀,仍有少量的铝残留在表面,这可能是由于化学活性分子还是相对不足或反应生成的气泡附着在铝膜表面,阻挡了腐蚀的进行。继续增大HNO<sub>3</sub>浓度,铝膜被完全腐蚀掉,此时结果最好。

(2) 研究当  $n$  分别为 1、2、3、4, 达到相同腐蚀效果时, HNO<sub>3</sub> 浓度对腐蚀速率的影响, 如图 4 所示。

图 4 HNO<sub>3</sub> 浓度对腐蚀速率的影响Fig.4 Effects of different HNO<sub>3</sub> concentrations on etching rate

综上所述,腐蚀液的浓度对腐蚀结果有着重要的影响,它不仅影响着腐蚀的结果及表面粗糙度,而且腐蚀速率随着浓度的增大而不断增快,因此在进行湿法腐蚀时,需要选取合适的浓度。通过此实验得到,当HNO<sub>3</sub>浓度  $n=3$  时,表面粗糙度和腐蚀速率都比较好,为下面的实验做好准备。

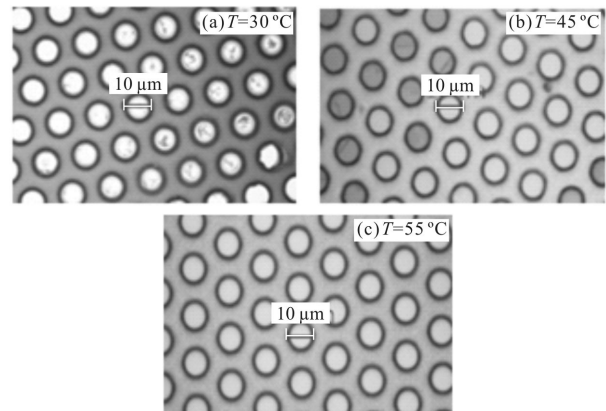
### 2.3 腐蚀液温度 $T$ 的影响

在湿法腐蚀的过程中,反应物是通过扩散的方式到达反应表面,因此腐蚀液的温度对腐蚀结果有着重要的影响。在低温范围内,铝的腐蚀速率与温度的关系可以近似表述为<sup>[7]</sup>:

$$R=A\exp(-E/kT)$$

式中: $A$  为与溶液浓度相关的量; $E$  为所腐蚀对象的激活能; $k$  为玻耳兹曼常数; $T$  为溶液温度。

(1) 仍然采用腐蚀液 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH:去离子水按照体积比为 50:3:10:9 的比例配成溶液,设置腐蚀时间为 5 min。研究当腐蚀液的温度  $T$  分别为 20 °C、30 °C、40 °C、45 °C、50 °C、55 °C 时,腐蚀液温度对腐蚀结果的影响,实验部分结果如图 5 所示。

图 5 不同腐蚀液温度  $T$  对腐蚀结果的影响Fig.5 Effects of different temperatures  $T$  on etching result

实验发现,在相同的腐蚀时间下,腐蚀液温度较高的腐蚀效果相对较好,见图5(a),而腐蚀液温度较低的,没有完成腐蚀,大部分仍在反应过程中,如图5(b),这是因为腐蚀液中化学活性分子的扩散作用受温度的影响,当温度较低时,扩散作用不明显,铝膜只与其附近的HNO<sub>3</sub>分子发生反应,随着反应的进行,HNO<sub>3</sub>分子不断被消耗,却没有外来的补充,因此腐蚀速率很慢。随着温度的升高,腐蚀液中化学活性分子的扩散作用逐渐变大,当铝膜表面的HNO<sub>3</sub>

分子被消耗后,会有新的分子迅速扩散至铝膜表面,继续发生反应,如此反复,使铝膜附近的活性分子浓度与远处形成浓度差,使得更多的  $\text{HNO}_3$  分子向铝膜附近靠近,因此腐蚀速率会逐渐变快。从图 5 中可以看出当腐蚀液温度为  $55\text{ }^\circ\text{C}$  时,腐蚀结果最佳。

(2) 仍然采用腐蚀液  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ :去离子水按照体积比为 50:3:10:9 的比例配成溶液,当腐蚀液的温度  $T$  分别为 20、30、40、45、50、 $55\text{ }^\circ\text{C}$ ,研究达到相同腐蚀效果时,腐蚀液温度对腐蚀速率的影响,实验结果如图 6 所示。

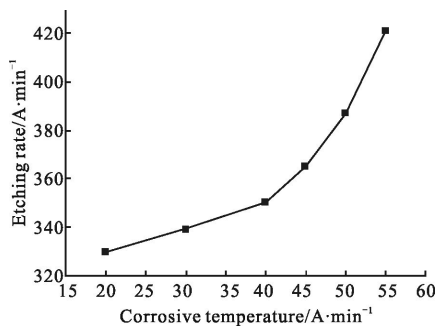


图 6 不同腐蚀温度对腐蚀速率的影响

Fig.6 Effects of different etching temperatures on etching rate

实验结果表明,腐蚀液的温度影响着腐蚀速率,当温度较低时,溶液的流动性及溶剂的扩散慢,腐蚀速率也比较低,随着温度的升高,溶液的流动性及溶剂的扩散变快,腐蚀速率也大大提高。

## 2.4 腐蚀时间 $S$ 的影响

在上两节中发现,在相同的时间内,当腐蚀液浓度和温度较低时,腐蚀速率变慢;当浓度和温度增高时,腐蚀速率也就变快,但若延长腐蚀时间,腐蚀图案会如何变化。因此本节在上两节的基础上研究腐蚀时间对腐蚀结果的影响。

仍然选择腐蚀液  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ :去离子水按照体积比为 50:3:10:9 的比例配成。取腐蚀液的温度为  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ,研究当腐蚀时间在 260~320 s 之间变化时,不同腐蚀时间对腐蚀结果的影响,取每次测试时间间隔为 10 s。实验部分结果如图 7 所示。

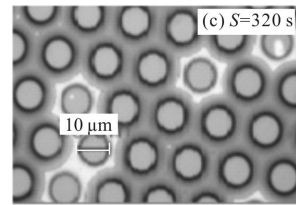
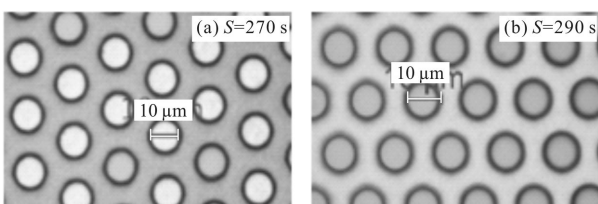


图 7 不同腐蚀液时间  $S$  对腐蚀结果的影响

Fig.7 Effects of different etching time  $S$  on etching result

实验结果发现,当腐蚀时间  $S$  为 260~280 s 时,都没有完成腐蚀,腐蚀反应仍在进行中,如图 7(a)所示。这是由于当腐蚀时间较短时,只有少量的化学活性分子参与反应,造成腐蚀反应不充分。随着时间的增加,腐蚀结果越来越好,当腐蚀时间为 290 s 时,腐蚀结果相对较好,如图 7(b)所示,此时化学反应充分进行。继续延长腐蚀时间,发现铝膜尺寸略变大。当腐蚀时间延长到 320 s,发现出现了严重的侧蚀,如图 7(c)所示。这是因为当光刻参数不合适或铝膜表面有杂质时,造成光刻胶与铝膜之间有间隙,腐蚀液顺着间隙将光刻胶覆盖的铝膜腐蚀掉,同时  $55\text{ }^\circ\text{C}$  时,腐蚀液中扩散作用变得愈加活跃,有更多的  $\text{HNO}_3$  分子与 Al 接触反应,反应速率大大提高,因此造成严重的侧蚀。

综上所述,合适的腐蚀时间对腐蚀结果也尤为重要,当温度较低时,延长腐蚀时间,可以将不完全腐蚀的部分得到腐蚀,但当温度较高时,由于腐蚀速率的提高,较长的腐蚀容易造成侧蚀,因此需要合理控制腐蚀时间。

## 3 结 论

文中对孔径  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,孔间距  $5\text{ }\mu\text{m}$  大面阵微孔阵列的湿法腐蚀技术进行了研究。由于腐蚀孔径较小,反应生成物  $\text{H}_2$  容易附着在反应界面上,形成微掩模,阻止了化学反应的进行,同时化学反应物质的对流也受到了影响。通过加入表面活性剂,使表面张力减小, $\text{H}_2$  能够顺利排出,从而化学反应能够顺利进行。通过对不同体积比的腐蚀结果对比,得到较好的腐蚀液配比。通过对不同腐蚀液温度下腐蚀结果的对比,得到较好的腐蚀液温度为  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时通过对比,得到反应速率与  $\text{HNO}_3$  浓度和温度成正比。随着腐蚀液温度的升高,溶液流动性及溶质扩散的影响也逐渐变大,腐蚀速率也逐渐变大;当腐蚀液温度较

高时,需要合理控制腐蚀时间,腐蚀时间较长可能会导致侧蚀。

### 参考文献:

- [1] Ai Kecong. Development and prospect of low-light-level (LLL) night vision technology [J]. *Applied Optics*, 2006, 27(4): 303-307. (in Chinese)  
艾克聪. 微光夜视技术的进展与展望[J]. 应用光学, 2006, 27(4): 303-307.
- [2] Estrera Joseph P, Bender E J, Adriana Giordana, et al. Long lifetime generation IV image intensifier with unfilmed microchannel plate[C]//SPIE, 2000, 4128: 46-53.
- [3] Xiang Rong, Wang Guozheng, Chen Li, et al. Etching technology of Si-based two dimension deep microchannel array [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2008, 45(12): 729-733. (in Chinese)  
向嵘, 王国政, 陈立, 等. Si 基二维深通道微孔阵列刻蚀技术[J]. 微纳电子技术, 2008, 45(12): 729-733.
- [4] Guo Yanling. Continuous dynode of advanced technology microchannel plate research [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2006. (in Chinese)  
郭艳玲. 先进技术微通道板连续打拿极的研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2006.
- [5] Seidel H, Csepregi L, Heuberger A. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions [J]. *Electrochem Soc*, 1990, 1137: 3612-3626.
- [6] Wang Guozheng, Li Ye, Gao Yanjun, et al. Study on Silicon microchannel plate image intensifier [J]. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2008, 31(1): 308-311. (in Chinese)  
王国政, 李野, 高延军, 等. 硅微通道板像增强器的研究[J]. 电子器件, 2008, 31(1): 308-311.
- [7] Fu Yuxia, Liu Zhihong, Liu Ronghua, et al. Process of Al-reactive Ion etching [J]. *Semiconductor Information*, 2000, 37(5): 37-40. (in Chinese)  
付玉霞, 刘志弘, 刘荣华, 等. 铝-RIE 刻蚀工艺[J]. 半导体情报, 2000, 37(5): 37-40.
- [8] Lin Bingtao, Tang Guangqing, Zhou Qian. Study on wet etching process of ST-cut quartz [J]. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 2014, 36(5): 779-781. (in Chinese)  
林丙涛, 唐光庆, 周倩. ST-石英的湿法腐蚀工艺研究[J]. 压电与声光, 2014, 36(5): 779-781.
- [9] Cui Zheng. Micro-Nanofabrication Technologies and Applications [M]. Beijing: Higher Education Press, 2013: 364-365. (in Chinese)  
崔铮. 微纳米加工技术及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013: 364-365.
- [10] Yuan Weizheng, Qiao Dayong. Microelectromechanical System [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2011: 81-82. (in Chinese)  
苑伟政, 乔大勇. 微机电系统[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2011: 81-82.