

利用 p 型(100)硅片制备二维光子晶体的工艺

张晚云 季家榕 袁晓东 叶卫民 朱志宏

(国防科技大学光子/声子晶体研究中心,长沙 410073)

摘要: 采用电化学腐蚀法并结合光刻、反应离子刻蚀以及碱性腐蚀等技术,在 p 型(100)硅基底中制备了大深宽比的二维大孔硅光子晶体,其二维周期性结构的晶格常数为 $3.8\mu\text{m}$,孔隙直径约 $3.0\mu\text{m}$,孔隙深度超过 $80\mu\text{m}$.在光刻、反应离子刻蚀及碱性腐蚀所刻印的 V 形尖坑阵列的基础上,采用优化的电化学腐蚀参数能制备出周期性好、深宽比大、表/侧面光滑的高品质光子晶体结构,并从理论上利用数值模拟的方法证明了该样品结构在归一化频率位于 $0.162 \sim 0.205 a/c$ 范围内存在光子带隙.

关键词: 大孔硅;光子晶体;光子禁带;制备;碱性腐蚀;电化学腐蚀

EEACC: 2560Z; 4190; 4250

中图分类号: TN25 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)05-0941-06

1 引言

近年来,光子晶体^[1,2](photonic crystals)因其调制光子的能力而引起了广泛的研究兴趣^[3-7].由于光子晶体中“光子禁带”(photonic band-gap)的出现与光子晶体结构、介质的连通性、折射率反差及填充比有关,且要求条件比较苛刻,因此制作具有完全光子带隙的光子晶体(三维光子晶体)无疑是一项巨大的挑战.所以,目前国际上主要集中在二维光子晶体的制备.其中,硅基二维光子晶体的制备通常是采用干法刻蚀法或电化学腐蚀法.前者主要是利用电子束直写、深层反应离子刻蚀(DRIE)或感应耦合等离子体(ICP)等工艺,在硅基底或 SOI 结构上刻蚀出具有二维周期性孔洞阵列的“光子晶体薄片”(photonic crystal slabs)^[8].这种方法能制备出非常精细的结构,但对设备要求较高、制作成本也较大,且无法制备大深宽比的孔洞.后者一般以 n 型硅片为阳极,通过在其电化学腐蚀过程中辅以背部光照,产生并控制光电流,使之完全集中于孔隙尖端从而制备深宽比极大的“大孔硅光子晶体”(macroporous silicon photonic crystals)^[9,10].这种方法技术门槛不高,但硅体背面的透明电极增加了制作成本.

本文以 p 型(100)硅片为基底,采用电化学方法并结合光刻技术与碱性腐蚀工艺制备二维大孔硅光

子晶体,初步探讨了电化学腐蚀过程中 HF 浓度及阳极电流密度对孔洞生长速率、圆孔直径以及表/侧面形貌等的影响,并从理论上预测了样品的禁带位置与宽度以及光场分布等光学特性.

2 制备原理

理论上已经证明^[3]:光子禁带较宽的二维大孔硅光子晶体的填充比也较大($r > 0.4a$).实验中如果直接在掩膜中刻印圆形窗口,则由于孔壁非常薄($0.2a$,一般在亚微米量级),将给制版、光刻等工艺带来较大难度.另外,随后的电化学腐蚀过程在垂直于孔洞轴线方向上的各向同性腐蚀会加大孔洞直径.因此,我们改为首先在掩膜中刻印方形窗口,然后利用 KOH 溶液对(100)硅片的各向异性腐蚀特性产生 V 形尖坑阵列,最后通过优化电化学参数,利用其沿孔隙纵向的腐蚀速率远大于垂直于孔隙轴线方向上的腐蚀速率的特性来制备满足设计要求的大深宽比孔洞.

2.1 二维晶格的精确转写

在一定浓度的 KOH 腐蚀液中(35wt% ~ 40wt%, ~ 60 °C),硅的{100}面与{111}面的腐蚀速率比近似为 $35:1$ ^[11].由结晶学可知,在(100)硅片上有四个{111}面与其表面相交,交角为 54.74° ,交

线沿 110 方向. 因此, 当由光刻技术所刻印的正方形腐蚀窗口的边界正好是沿 110 方向时, 腐蚀窗口的面积将基本保持不变, 但随着腐蚀深度的增加, 底面面积逐渐缩小, 而四周暴露的侧面均为 {111} 面, 最后当 {111} 在底部会合时, 腐蚀自动停止, 形成如图 1(a) 所示的 V 形尖坑.

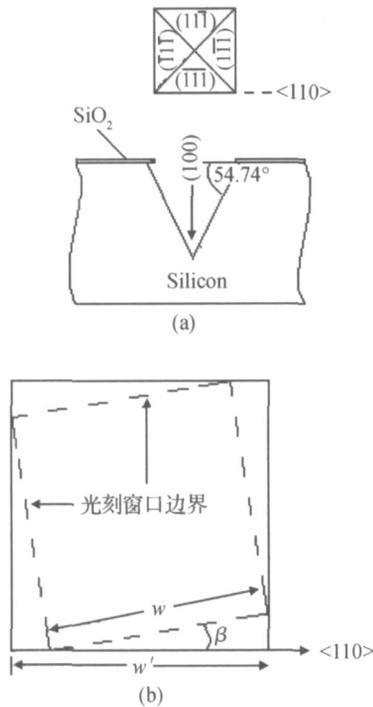


图 1 (a) (100) 硅基底上腐蚀 V 形尖坑示意图; (b) 窗口边缘偏离 110 方向时腐蚀出的几何尺寸

Fig. 1 (a) Top and cross-section view of a V-groove in (100) silicon substrate; (b) Top size of a V-groove with a square etching mask window whose borderline has not been aimed at 110 crystal direction

但是, 如果光刻窗口边界不是精确地沿 110 方向, 则腐蚀出的图形边界的几何尺寸偏大. 如图 1(b) 所示, 设光刻窗口边界偏离 110 方向角度为 β , 则最后腐蚀出的图形宽度为

$$w' = w(\sin \beta + \cos \beta)$$

显然, 当 $\beta = 45^\circ$ 时, 边界几何尺寸增至最大, 达 $0.42w$, 这将严重影响光子晶体的填充比和介质连通性, 进而改变光子禁带的位置与宽度. 因此, 图形窗口边界与 110 晶向的对准, 对二维晶格的精确转写是至关重要的.

2.2 大高宽比空气洞的形成机制

电化学过程对 p 型 (100) 硅片的本征各向异性腐蚀机制可简述如下: 在电化学腐蚀过程中, 一方面, 由于空间电荷区在围绕孔隙尖端 (最初即为 V 形尖坑) 处发生弯曲, 导致空穴将优先集中于孔隙尖端处, 从而加剧了孔隙尖端的溶解; 另一方面, 由于 {111} 面上的悬挂键数目比 {100} 面上数目少得多, 故其老化的速度最快也是最有效的. 所以, 电流冲击总是优先在 {100} 面上发生, 并导致在大多数 (但并不是所有) 情况下 {100} 面上有效的孔隙生长, 而 {111} 面则优先被老化成孔壁. 此外, p 型硅片中的空穴是多数载流子, 所以在电化学腐蚀过程中, 尽管绝大多数的空穴将集中于孔隙尖端处, 但仍将有少量空穴在孔隙侧壁引起相应的各向同性腐蚀. 对最初的 V 形尖坑来说, 其四个 {111} 侧面比它们的交角在电解质暴露得更多因而溶解得更快, 因此, 经过一定时间后, 方形尖坑将被腐蚀成为圆形孔洞.

总之, 在 p 型 (100) 硅片的电化学腐蚀过程中, 同时存在沿孔隙轴线方向各向异性腐蚀与垂直于孔隙轴线方向上存在各向同性腐蚀, 但由于孔隙的纵向生长速率远大于横向扩张速率, 故可制备大深宽比的孔洞.

3 制备

以 p 型 (100) 单晶硅片 (5 cm) 为基底材料, 采用标准光刻技术刻印晶格花样, 并利用在 KOH 碱性腐蚀与电化学阳极腐蚀技术转写晶格花样并制备大深宽比的孔洞阵列, 其制备工艺流程如图 2 所示.

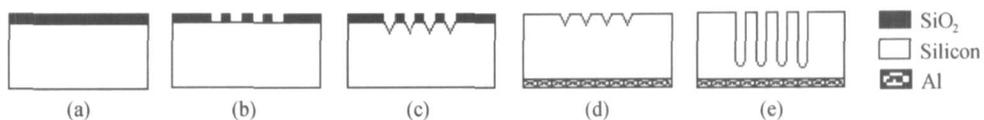


图 2 制备工艺流程图

Fig. 2 Fabrication procedure of two-dimensional macropores silicon photonic crystals

图中, (a) 晶片正面热氧化生成 250nm 二氧化硅硬质掩膜; (b) 光刻、反应离子刻蚀 (RIE) 在掩膜中刻印晶格花样 (四方晶格, 晶格周期为 3.8 μm 、孔隙直径为 3.0 μm); (c) 碱性腐蚀 (40g KOH + 100mL H₂O, 60 $^{\circ}\text{C}$, ~2min) 产生 V 形尖坑阵列, 作为电化学腐蚀过程的孔洞生长起始点; (d) 清洗晶片, 背面蒸 100nm 铝膜, 并在 850 $^{\circ}\text{C}$ 温度下老化 5~8min, 形成欧姆接触; (e) 电化学腐蚀, 制备大孔硅光子晶体结构.

3.1 预腐蚀定位图形

图形转写过程中, 如果光刻窗口边界未能与 110 晶向精确对准, 则由 KOH 碱性腐蚀所产生的 V 形尖坑边界的几何尺寸偏大. 尽管采用 X 光定向仪可测量晶向, 但这种方法无法实现在光刻对准时 X 光的实时原位定向^[12]. 为解决这一问题, 我们对

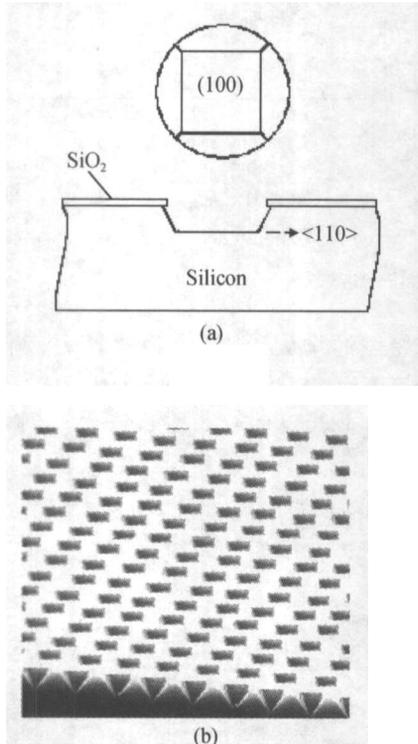


图 3 (a) 预腐蚀圆形窗口的自对准功能示意图; (b) V 形尖坑阵列的 SEM 图像
Fig.3 (a) Schematic illustration of self alignment to 110 crystal direction by pre-etching a circular etching mask window; (b) V-groove arrays in (100) silicon substrat etched by alkaline etching

硅片采用预腐蚀定位法, 通过光刻和反应离子刻蚀等工艺在二氧化硅掩膜中刻印一直径约 3mm 的圆形窗口. 由于圆形窗口的自对准功能, 该窗口经

KOH 碱性腐蚀一定时间 (~10min) 后, 将产生一个方形底面且底边精确地沿 110 晶向的凹坑, 如图 3 (a) 所示, 此凹坑的下底边长超过 2000 μm , 足以用作晶向对准.

找到硅片上的 110 晶向后, 在显微镜下沿该方向进行刻印图形的精确对准, 再通过光刻、RIE 和 KOH 碱性腐蚀等工艺, 可在硅片中刻蚀出 V 形尖坑阵列, 如图 3 (b) 所示.

3.2 电化学制备大孔

实验装置示意图如图 4 (a) 所示, 采用疏质子 (aprotic) 溶剂如 DMF (二甲基甲酰胺) 稀释 46wt %

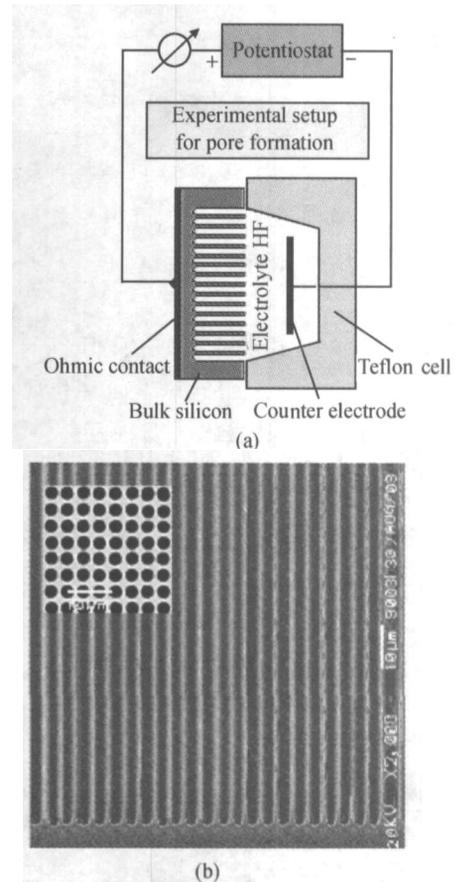


图 4 电化学腐蚀的实验装置示意图 (a) 以及最佳工艺参数下制备的大孔硅光子晶体样品的 SEM 横截面图 (b) 插图 为样品的表面 SEM 图

Fig.4 (a) Exeperimental setup for Pore formation; (b) SEM image of a sample with two-dimensional square lattice of macropores in silicon produced in the optimized parameters of 5wt % HF + 7wt % H₂O + DMF, and the current density was kept constant at 12mA/cm², the lattice constant is about 3.8 μm . As the pore diameter is ~3.0 μm and its depth amounts to 90 μm the aspect ratio is ~30.

的氢氟酸溶液 (HF), 控制槽温在 20 左右, 考察 HF 浓度与阳极电流密度对孔洞生长的影响, 寻找优化工艺参数. 在 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度与 $5\text{wt}\% \text{HF} + 7\text{wt}\% \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$ 的电解质配比的工艺参数下所制备的样品的 SEM 图像如图 4 (b) 所示, 从其表面 SEM 图插图可知, 样品的晶格常数为 $3.8\mu\text{m}$, 孔洞直径为 $3.0 \pm 0.5\mu\text{m}$, 与设计值 ($3.0\mu\text{m}$) 非常一致; 从其侧面 SEM 图中可知, 孔洞深度超过 $80\mu\text{m}$, 侧壁均匀且光滑. 样品具有周期性好、深宽比大、表/侧面光滑等高品质特征.

4 结果与讨论

4.1 电化学制备大孔的优化参数

图 5 所示分别为孔隙深度与 HF 浓度及电流密度等不同电化学腐蚀工艺条件之间的关系曲线.

图 5 (a) 表明, 在相同的电流密度 ($J = 10\text{mA}/\text{cm}^2$) 与腐蚀时间 (60min) 条件下, 较低的 HF 浓度 ($5\text{wt}\% \sim 15\text{wt}\%$) 中, 孔隙生长较快. 但当 HF 浓度 $10\text{wt}\%$ 时, SEM 图像表明硅片表面穿孔现象较严重, 如图 6 (a) 所示, 这说明此时腐蚀系统对硅片表面的腐蚀已不能忽略. 所以, 在电化学制备大孔硅光子晶体实验中, 既能满足较快的孔洞生长速率要求, 又能保持光滑的表面形态的电解质配比方案是: $5\text{wt}\% \text{HF} + 7\text{wt}\% \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$.

图 5 (b) 表明, 在相同的电解质配比 ($5\text{wt}\% \text{HF} + 7\text{wt}\% \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$) 及腐蚀时间 (30min) 条件下, 阳极电流密度越大, 孔洞生长速率也越大. 但是,

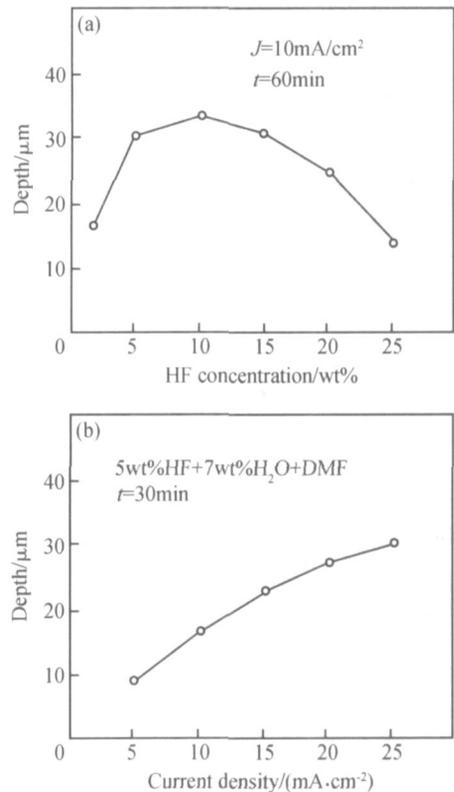


图 5 大孔生长速率与 HF 浓度 (a), 电流密度 (b) 的关系
Fig. 5 Etch rate dependence on solvent (a) and current density (b)

随着电流密度的增大, 孔洞直径也增大, 例如, 当 $J = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 孔洞直径约为 $2.9 \pm 0.1\mu\text{m}$, 如图 6 (b) 所示; 但当 $J = 15\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 孔隙直径约为 $3.1 \pm 0.1\mu\text{m}$, 如图 6 (c) 所示. 因此, 电化学制备直径为 $3.0\mu\text{m}$ 的 p 型硅基大孔, 应选择 $10\text{mA}/\text{cm}^2 < J < 15\text{mA}/\text{cm}^2$ 范围内的电流密度.

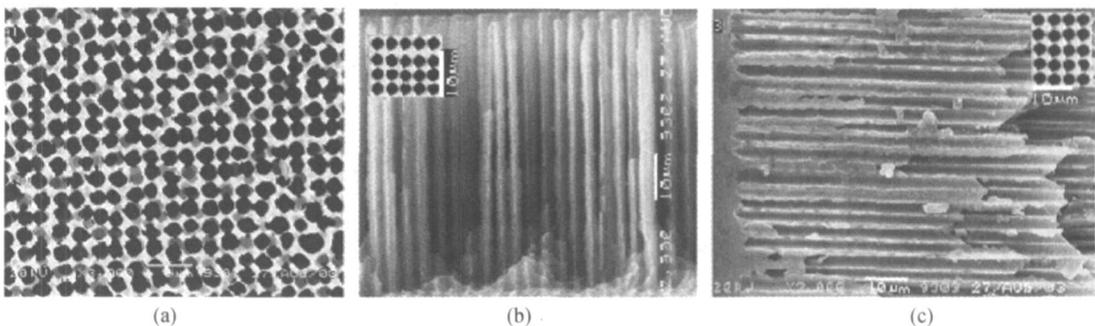


图 6 不同工艺条件下部分大孔硅样品的扫描电镜图

Fig. 6 SEM view of macroporous silicon samples produced in different conditions (a) $10\text{wt}\% \text{HF} + 14\text{wt}\% \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$, $J = 10\text{mA}/\text{cm}^2$, $t = 60\text{min}$; (b) $5\text{wt}\% \text{HF} + 7\text{wt}\% \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$, $J = 10\text{mA}/\text{cm}^2$, $t = 150\text{min}$; (c) $5\text{wt}\% \text{HF} + 7\text{wt}\% \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$, $J = 15\text{mA}/\text{cm}^2$, $t = 150\text{min}$

此外,比较图 3(b)与图 4(b)可知,尽管由光刻、RIE、KOH 碱性腐蚀等工艺所刻印的图形边界均为方形,但经电化学腐蚀后所制备的孔洞均为圆柱形,这说明电化学腐蚀在垂直于孔洞轴线方向上的腐蚀是各向同性的。

综上所述,适合 3.0 μm 孔洞持续、快速生长的最佳工艺参数应为: $\sim 12\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度与 5wt % HF + 7wt % H₂O + DMF 的电解质配比方案。

4.2 计算结果

4.2.1 光子晶体的禁带效应

把样品介质视为无损、无源、线性及各向同性的。利用时域有限差分 (FDTD) 方法可模拟出宽频脉冲源(如图 7(a)所示)垂直于空气洞方向入射到大孔硅光子晶体后,其 TM 模沿透射率按归一化频率分布的图谱,如图 7(b)所示。从图中可以看出:归一化频率位于 0.162 ~ 0.205 $a/(2c)$ 之间的光波

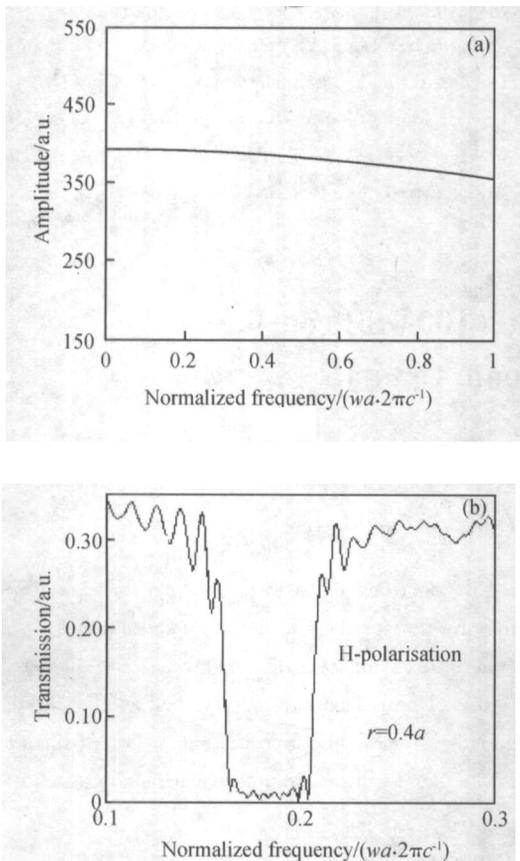


图 7 信号源(a)及其透射率(b)按归一化频率分布的图谱
Fig. 7 (a) Amplitude versus normalized frequency of signal; (b) Transmission versus normalized frequency for TM mode of the 2D square lattice photonic crystals with a filled ratio $r/a = 0.4$

(对应的波长范围为 18.88 ~ 23.89 μm 之间),其透射率几乎为 0,这表明位于该频率范围内的光波不能在光子晶体中传播,这就是光子晶体的禁带效应。

4.2.2 光子晶体的光场分布

图 8 为单色 TM 模沿垂直于空气洞方向入射到光子晶体后,其电位移矢量(其大小和方向分别由图 8 中间位置色标的绝对值大小及正负号标示)的稳场分布示意图。比较图 8(a)与(b)可以看出:当光子的频率处于光子带隙之外时,光场遍布整个光子晶体;而当光子的频率处于光子晶体的光子带隙内时,光场仅分布于入射表面处的 2 ~ 3 个周期深度,这意味着光子禁带范围内的电磁波不能在光子晶体内部传播,这也说明了光子晶体对光波(或电磁波)的传输存在着一定的“禁带”范围。

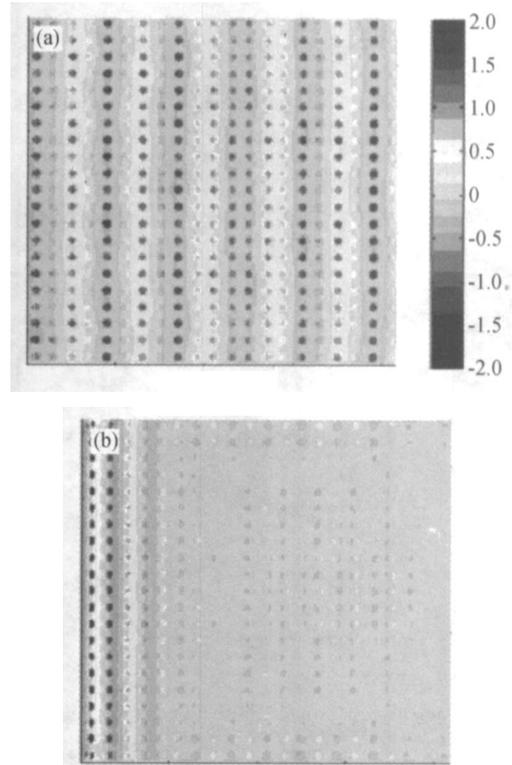


图 8 单色 TM 模电位移矢量 D 在二维方格子宏孔硅光子晶体中的分布示意图 (a) $f = 0.25 a/(2c)$; (b) $f = 0.18 a/(2c)$
Fig. 8 Position of the electric field vector components for TM mode of the 2D square lattice photonic crystals (a) $f = 0.25 a/(2c)$; (b) $f = 0.18 a/(2c)$

5 结论

在光刻、RIE 等半导体工艺基础上,采用以 KOH 碱性腐蚀所产生的 V 形尖坑作为孔洞生长起

始点的电化学腐蚀方法可在 p 型 (100) 单晶硅基底中制备出周期性好、深宽比大、表/侧面光滑的高品质二维光子晶体结构。其最佳电解质配比方案为: 5wt % HF + 7wt % H₂O + DMF, 最佳阳极电流密度为 12mA/cm²。SEM 图像表明, 所得样品具有近乎完美的四方晶格周期性, 晶格常数为 3.8 μ m, 孔洞直径约 3.0 μ m, 孔洞深度超过为 80 μ m, 深宽比达 30。数值模拟结果表明, 该结构在 0.162 ~ 0.205 a/λ 的归一化频率之间具有光子带隙。

致谢 对在制备过程中提供了大力支持与帮助的韶光微电子总公司的陈俊荣工程师与姜振武工程师等表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid state physics and electronics. *Phys Rev Lett*, 1987, 58:2059
- [2] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett*, 1987, 58:2486
- [3] Joannopoulos J D, Meade R D, Winn J N. *Photonic crystals*. Princeton: Princeton University Press, 1995
- [4] Kosaka H, Kawashima T, Tomita A, et al. Superprism phenomena in photonic crystals. *Phys Rev*, 1998, 58(B):R10096
- [5] Tran P. Optical limiting and switching of short pulses by use of a nonlinear photonic bandgap structure with a defect. *J Opt Soc, Am(B)*, 1997, 14:2589
- [6] Oleg T Y, Shohekin B, Cheng Hao, et al. Planar photonic crystal nanolasers. *IEICE Trans Electron*, 2004, E87-C(3): 300
- [7] Mekis A. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides. *Phys Rev Lett*, 1996, 77:3787
- [8] Lin S Y, Fleming J G, Chow E. Two- and three-dimensional photonic crystals built with VLSI tools. *MRS Bulletin*, 2001: 627
- [9] Gruning U, Lehmann V, Busch K. Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap center at 5 μ m. *Appl Phys Lett*, 1996, 68:747
- [10] Cheng C C, Scherer A, Tyan R C, et al. New fabrication techniques for high quality photonic crystals. *J Vac Sci Technol*, 1997, 15(B):2764
- [11] Huang Qing'an. *Silicon micromachining technologies*. Beijing: Science Press, 1996 [黄庆安. 硅微机械加工技术. 北京: 科学出版社, 1996]
- [12] Zhang Long, Dong Wei, Zhang Xindong, et al. Fabrication technique of bulk silicon micro-optical switch in (110) silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(1): 99 (in Chinese) [张龙, 董玮, 张歆东, 等. 利用 (110) 硅片制作体微光开关的工艺研究. *半导体学报*, 2004, 25(1): 99]

Fabrication Technique of p-Type (100) Silicon-Based Two-Dimensional Photonic Crystals

Zhang Wanyun, Ji Jiarong, Yuan Xiaodong, Ye Weimin, and Zhu Zhihong

(Research Center of Photon and Phonon, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Macroporous silicon with two-dimensional periodicity is achieved by electrochemical etching in hydrofluoric-based electrolyte, using p-type doped (100) silicon substrate which is pre-patterned by the standard lithography and alkaline etching. The structure shows perfect two-dimensional square crystal lattices with the lattices constant of 3.8 μ m, the pore diameters about 3.0 μ m and the high aspect ratio up to 30. The results show that the use of optimized parameters such as electrolyte and current density allows the fabrication of very high quality samples with high aspect ratio and low roughness both at the surface and on the pore walls. And a photonic bandgap between 0.162 ~ 0.205 a/λ is identified by numerical results.

Key words: macroporous silicon; photonic crystals; photonic bandgap; fabrication; alkaline etch; electrochemical-etch

EEACC: 2560Z; 4190; 4250

Article ID: 0253-4177(2005)05-0941-06