

不同离子束参数诱导单晶硅纳米微结构与光学性能

陈智利, 刘卫国

(西安电子科技大学 微电子学院, 陕西 西安 710064)

摘要: 使用微波回旋共振离子源, 研究了低能 Ar^+ 离子束正入射时不同离子束能量和束流密度对单晶硅(100)表面的刻蚀效果及光学性能。结果表明, 当离子束能量为 1000 eV, 束流密度为 $88\sim 310 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 样品表面出现自组装纳米点状结构, 且随着离子束流密度增加排列紧密而有序; 粗糙度呈现先减小后迅速增大的趋势, 在 $160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 附近达到极小值; 刻蚀后, 近红外波段内平均透过率由 53% 提高到 57% 以上, 且随着纳米自组装结构有序性的提高而增大。当束流密度为 $270 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 能量为 500~1500 eV 时, 样品表面出现纳米点状结构, 且随着离子束能量的增加趋于密集有序; 粗糙度呈现先缓慢增加, 在 1100 eV 附近达到极大值, 之后粗糙度迅速下降; 刻蚀后样品透过率明显提高, 且平均透过率随着点状结构有序性的提高而增大; 刻蚀速率与离子束能量的平方成正比。自组织纳米结构的转变是溅射粗糙化和表面驰豫机制相互作用的结果。

关键词: 低能离子束刻蚀; 自组织纳米结构; 表面形貌; 表面粗糙度(RMS); 光学透过率
中图分类号: O484 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)09-2490-06

Surface topography and optical properties of monocrystalline silicon induced by low energy different ion beam parameters

Chen Zhili, Liu Weiguo

(Institute of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710064, China)

Abstract: ECR was employed to etch the surface of monocrystalline silicon (100), etching effects and optical properties of low energy Ar^+ ion beams with different ion energies and fluxes under normal ion incidence were studied. The experiment results indicate that, when ion flux density was $88\sim 310 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ with ion beam energy of 1000 eV, self-organizing nano dot structure appeared on the sample surface, orderly arrangement of the micro-structure was along with the increase in ion flux density; RMS decreased until the flux density was near $160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, and then increased rapidly; The average transmittance of etched sample, within the range of near-infrared bands, was improved from 53% to more than 57%, which enlarged with the increase in orderliness of self-organizing nano-structure. When ion beam energy was 500~1000 eV with ion flux density of $270 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the tiny nano dot structure gradually formed, which tended to be concentrated and orderly with the increase of ion beam energy. If ion energy was going up below 1100 eV, RMS slowly increased but rapidly reduced over the number. The transmittance of etched

收稿日期: 2013-01-10; 修订日期: 2013-02-17

基金项目: 国防基础科研计划(A0920110016); 陕西省教育厅科学研究项目(12JK0469); 欧盟第七科技框架玛丽居里计划(247644); 西安工业大学校长基金(XAGDXJJ1002)

作者简介: 陈智利(1973-), 男, 博士生, 主要从事微纳米制造技术方面的研究。Email: medichen@163.com

导师简介: 刘卫国(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光电子技术、电子材料的教学方面的研究。Email: wgliu@163.com

sample was sharply improved, with the increasing orderliness of self-organizing nano-structure. Etching rate was directly proportional to the square of ion flux energy. The pattern transformation of self-organizing nano-structure results from the interaction of spurting roughening and relaxation mechanism.

Key words: energy ion beam erosion; self-organizing nano-structure; surface topography; surface roughness(RMS); optical transmittance

0 引言

低能离子束溅射/刻蚀固体表面,是一种高效、简便、低成本制造大面积有序纳米结构的方法。在溅射过程中,能量从入射离子传递给目标原子,除引起材料去除外,溅射粗糙化和表面弛豫机制相互作用,还可以形成孔洞、条纹和点状等多种纳米结构和图形^[1-2],且在合适的离子束条件下还可以对样品进行抛光^[3]。

低能离子束刻蚀样品表面获得自组装纳米微结构,具有加工精度高、表面质量好、生成的纳米粒度分布均匀的优点,可做大面积纳米微结构的加工;通过改变离子束参数可实现纳米微结构的尺寸控制,易于实现自动化,所以低能离子束刻蚀晶体表面形成自组织纳米结构一直是欧美发达国家的研究热点,近年来日本、韩国、新加坡学者也相继对半导体材料进行相关的研究。目前,研究人员已经用 Ar^+ 、 Kr^+ 、 Xe^+ 等气体离子对 InP 、 GaSb 、 InAs 、 Si 、 Ge 等半导体晶体材料表面进行了刻蚀,研究发现,当样品不发生旋转,离子束以一定的角度入射时,样品表面就会产生类似条纹状的纳米结构,如果离子束接近于垂直入射,条纹方向与入射离子束方向垂直,而在离子束接近掠入射下,条纹方向会与入射离子束方向平行;在样品旋转的情况下,离子束垂直或倾斜入射于单晶半导体表面,形成自组织纳米点状结构。控制离子束参数,可使这些纳米级的点排列有序,呈现出相对整齐的分布^[4-8]。2008年 T.W.H.Oates 等人离子束刻蚀形成的规则有序的条纹结构,在其上沉积一层金属,退火生成规则银和钴纳米线,并说明这种技术可以延伸到许多基底材料、图形阵列和纳米粒子材料的加工^[9]。这种方法制作纳米线工艺简单,效率高。而在国内对离子束刻蚀自组织纳米结构的研究不是很多。

目前学者对离子束刻蚀金属及化合物半导体时,离子束参数与表面纳米结构的关系研究较多,实验给出了样品表面小尺度的规则排列的结构,但还不能确

定离子束参数与表面结构之间的关系,无法实现颗粒间隔、周期等参数的控制;对其光学性能的研究也很少。通过测量刻蚀后样品的透过率,发现形成规则纳米结构的样品的透过率有明显的提高,这主要由于刻蚀产生的纳米自组装微结构相当于一层介质,这层等效介质相当于在样品表面加上一层薄膜,这层薄膜与基底为同一材料,其性能稳定、不会脱落,可大大提高薄膜的高温阈值,而且纳米微结构具有优异的增透性质,通过控制组装条件实现可见光到近红外高增透效率,这对于提高红外窗口抗损伤阈值及提高器件性能具有重要意义。目前采用离子束溅射沉积薄膜实现增透效果的较多^[10-12],而利用刻蚀产生微结构实现增透的报道还很少。文中主要通过控制正入射下不同离子束能量和束流,研究了刻蚀后样品表面纳米组装微结构和光学性能的变化规律。

1 实验条件

为了研究低能离子束不同能量和束流密度参数下对单晶硅的刻蚀作用,文中用自制的离子束刻蚀系统进行了实验。采用微波回旋共振离子源产生等离子体。微波回旋共振离子源工作示意图如图1所示。在放电室内,当电子回旋频率和沿磁场传播的右旋圆极化微波频率相等时产生共振,此时电子在微波电场中被不断同步加速而获得的足够大能量,碰撞工作气体电子使其分离,实现等离子体放电,形成高密度的 ECR 低温等离子体。 Ar^+ 等离子束用等栅和加速栅平行引出,出现对基底的溅射刻蚀。

在实验中,基片选用双面抛光单晶 $\text{Si}(100)$,粗糙度为 1.05 nm 。样片安装在具有水冷装置的工件台上,该工件台可绕自身轴旋转,离子束入射角度相对于样片表面法线可实现 $0\sim 90^\circ$ 可调。实验中采用微波回旋共振离子源产生等离子体,该离子源口径为 $\Phi 120 \text{ mm}$,离子源微波功率 $0\sim 400 \text{ W}$ 可调,离子束能量为 $200\sim 2000 \text{ eV}$,束流密度为 $0\sim 3000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

实验在室温下进行,样片不旋转,选择本底真空为 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$,工作真空为 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$,放电气体选用 Ar_2 气,纯度为 99.999%,充气流量由气体流量计进行控制。

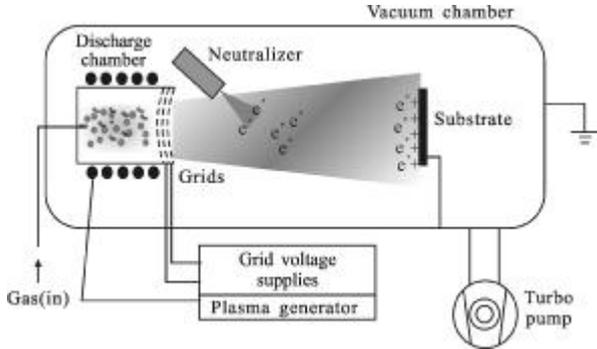


图 1 微波回旋共振离子源工作原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of microwave cyclotron resonance ion source

采用布鲁克生产的 Innva 型多模式原子力显微镜来观察表面的形貌变化, Taylor SurfCCI2000 白光干涉表面测量仪测定硅片表面的粗糙度和刻蚀深度; 使用 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪进行透射率测量。

2 理论模型

在低能量情况下, 入射离子穿透材料表面并将服从高斯分布的平均能量传递给材料表面的原子。在溅射刻蚀过程中, 表面的一部分原子被溅射出来, 而另外部分则离开它们原先的平衡位置。材料上某点被溅射掉的物质, 正比于所有入射离子在这点沉积能量的总和。同时, 由于局部曲面的不同, 溅射产额会产生不稳定性, 从而形成了周期性的调制结构, 这种不稳定性是由底部和顶部不同的刻蚀速率引起的, 刻蚀速率可表示为^[13]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + v_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + K \nabla^4 h + \eta(x, y, t) \quad (1)$$

式中: $v(\theta)$ 为没有外部干扰时刻蚀速率; $\eta(x, y, t)$ 为高斯型随机噪音; $v_x(\theta)$ 、 $v_y(\theta)$ 为刻蚀过程中产生的有效表面张力, 与离子入射角有关。K 是由表面扩散引起的松弛率:

$$K = (D_s \gamma \Omega^2 n / k_B T) \exp\{-\Delta E / k_B T\} \quad (2)$$

式中: ΔE 为表面激活能; γ 为单位面积的自由能; T 为温度; D_s 为表面扩散常数; Ω 为原子体积; n 为表面上单位区域的分子数。

依赖于表面曲率的溅射产额决定了表面形貌, 使

表面变得粗糙。材料表面的纳米微结构是由刻蚀项 $-|v_x| \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$, $-|v_y| \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$ 和扩散项 $K \nabla^4 h$ 之间的平衡产生的。

3 实验结果与讨论

3.1 离子束流与表面结构及性能的关系

设置离子源微波功率为 345W, 离子束入射能量为 1000 eV、离子束入射角度为 0° , 刻蚀时间为 30 min, 将离子束流密度从 88 改变至 $310 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 样片不旋转。

3.1.1 表面结构

利用原子力显微镜对刻蚀后的表面形貌进行了测量, 结果如图 2 所示, 测量区域为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。由图中可以看出, 在离子束能量为 1000 eV 时, 较小离子束流密度下, 样品表面呈现为无序的表面结构(图 2 (a)、(b)), 随着离子束流增大, 样品出现微小的孔洞结构

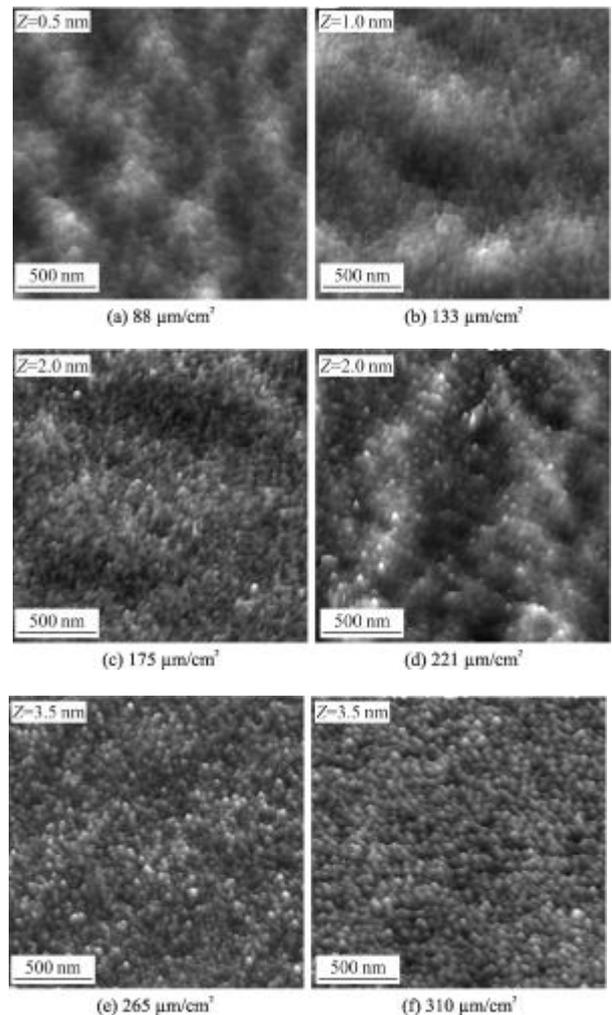


图 2 不同离子束流密度刻蚀后样品表面 AFM 图
Fig.2 AFM images of etched samples under different beam flux

(图 2(c)),继续增大离子束流,样品表面纳米自组织无序点状结构开始形成(图 2(d)),在较大束流作用下,纳米自组织点状结构形成且排列有序(图 2(e)、2(f))。在较大束流下,离子束对样品表面还有平坦化作用,样品面形有所改善。

这是由于样品表面结构的变化是离子束溅射粗糙化和晶体表面自组装光滑作用的结果,在离子束流较小时,样品表面原子获得能量较低,表面原子迁移率低,故粗糙度变化很小,但随着离子束流增加,样品表面获得了足够的能量,原子的扩散作用加强,刻蚀后的样品表面空间频率中频和低频都有改善,同时离子束对样品表面溅射粗糙化增强,样品表面粗糙度增大,并在表面张力的作用下形成了规则的纳米量子点结构。

3.1.2 表面粗糙度

不同离子束流下样件表面的粗糙度如图 3 所示。图中可以看出,在离子束束流为 88~310 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的变化范围内,经刻蚀后,样件表面粗糙度随着束流密度的增大呈现先变小(160 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 附近达到极小值)后迅速增大的趋势,且粗糙度增加与离子束流密度的平方成正比。

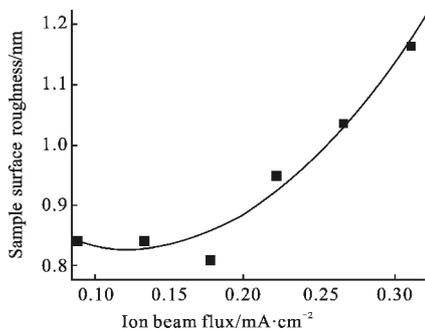


图 3 离子束流与刻蚀后样品表面粗糙度的关系

Fig.3 Relationship between roughness of etched samples and ion beam flux

3.1.3 透过率

图 4 给出了刻蚀后样品在近红外 1 500~2 000 nm 波段的透过率。

从图中可以清晰地看到,经过刻蚀后样品在近红外波段范围内,平均透过率由 53% 提高到 57% 以上,且光学透过率随着纳米自组装结构有序性的提高而增大。

这是由于刻蚀后样品表面产生了纳米自组装微结构,这层微结构相当于在样品表面覆盖了一层薄

膜,这层等效薄膜的折射率可表示为:

$$n_{//}=(n_1^2 f_1+n_2^2 f_2)^{0.5} \quad n_{\perp}=(f_1/n_1^2+f_2/n_2^2)^{-0.5} \quad (3)$$

式中: n_1 为入射介质的折射率; n_2 为刻蚀材料的折射率,刻蚀结构的占空比为 f_1/f_2 。

可以看出,通过改变样品表面自组装结构的特征尺寸,即可改变刻蚀结构的占空比,因此,可以通过控制离子束的参数,即可改变等效折射率,从而达到调制样品光学性能的目的。

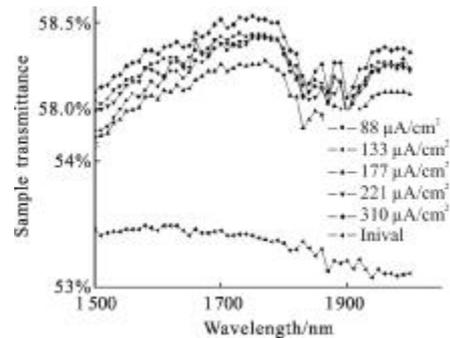


图 4 样品的透过率与刻蚀束流密度的关系

Fig.4 Relationship between transmittance of etched samples and ion beam flux

3.1.4 刻蚀速率

离子束流密度对刻蚀速率的影响规律如图 5 所示。从图中可以看出,刻蚀速率随 Ar^+ 离子束流密度的增加而增加,呈近似线性关系。也就是在刻蚀材料和离子束入射角度确定的情况下,刻蚀速率与离子束流密度成正比。

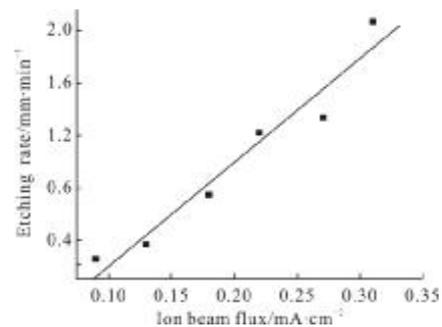


图 5 不同离子束流密度下样品的刻蚀速度

Fig.5 Etching rate of samples under different ion beam flux

3.2 离子束能量与表面结构及性能的关系

设置离子源微波功率为 345 W,选择离子束流为 270 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,离子束入射角度为 0° ,刻蚀时间为 30 min,将离子束流能量从 500 改变至 1 500 eV,样片不旋转。

3.2.1 表面结构

利用原子力显微镜对刻蚀后的样件表面结构进

行了检测,结果如图 6 所示,检测区域为 $2\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}$ 。在离子束流为 $270\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 较低离子束能量刻蚀下(图 6(a)), 样品表面相对于初始表面变化较小;增大离子束能量, 样品表面开始出现了一些无序的点状纳米自组织结构,但纵向尺寸较小(图 6(b)、6(c));继续增大离子束能量, 样品表面出现规则的自组织点状结构,该结构随着离子束能量增大,排列更加密集且有序(图 6(d)、6(e))。同样,在较大能量下,离子束对样品表面还有平坦化作用。

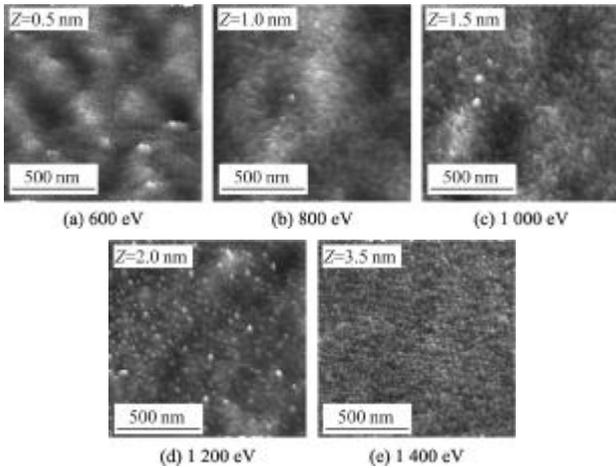


图 6 不同离子束能量刻蚀后样品表面 AFM 图

Fig.6 AFM images of etched samples under different ion beam energy

3.2.2 表面粗糙度

不同离子束能量刻蚀下样件表面的粗糙度如图 7 所示。从图上可以看出:随着离子束能量的增大,样品表面的粗糙度呈现先增加减小的趋势。

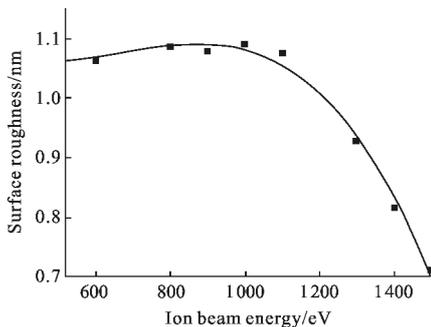


图 7 离子束能量与刻蚀后样品表面粗糙度的关系

Fig.7 Relationship between roughness of etched samples and ion beam energy

这是由于离子束能量较小时,从图 6 中样品表面变化较小,粗糙度和初始样品相近,而随着离子束能量增大,样品出现了自组装点状结构,粗糙度增大,当离子束能量超过 1000 eV 后,离子束溅射去除

能力加强,表面原子获得足够能量,表面原子扩散能力加强,样品表面趋于光滑,溅射粗糙化和表面弛豫机制相互作用的结果使微观自组装点状结构趋于有序密集,表现为粗糙度减小,在 1500 eV 时均方根粗糙度达到 0.71 nm。

3.2.3 透过率

图 8 给出了不同能量下刻蚀后样品在近红外 1500~2000 nm 波段的透过率。

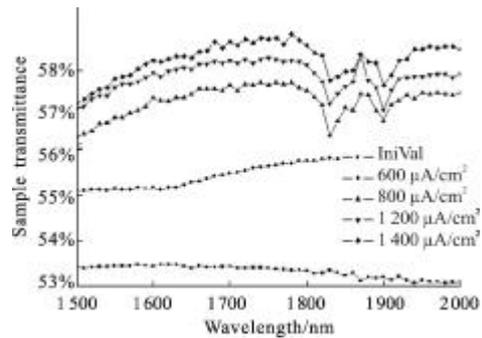


图 8 离子束能量与刻蚀后样品透过率的关系

Fig.8 Relationship between transmittance of etched samples and ion beam energy

从图中可以看出,经过不同离子束能量刻蚀后的样品在近红外波段范围内,透过率明显提高。但是,若使用较低的离子束能量,刻蚀后表面没有明显的结构或局部出现一些微小的结构,其透射率由原来的 53.3%提高到 55.5%左右。随着离子束能量的增大,表面逐渐出现排列规则的,密集的纳米自组织点状结构,此时,其透过率进一步提高,在 1500 eV 时达到最大值 57.8%。由此可见,在能量较高的情况下,通过刻蚀在样品表面形成的纳米自组织微结构可以提高近红外波段的透射率。

3.2.4 刻蚀速率

离子束能量对刻蚀速率的影响规律如图 9 所

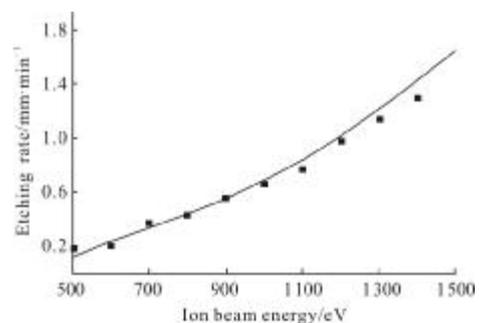


图 9 不同离子束能量下样品的刻蚀速度

Fig.9 Etching rate of samples under different ion beam energy

示。从图上可以看出,刻蚀速度随着离子束流的增加而增大,其和能量呈平方关系,即刻蚀速度与离子束能量的平方成正比。在利用离子束进行对单晶硅表面进行去除加工时,应选择合适的离子束能量,因为随着离子束能量的增加束流密度的均匀性会变差,并且较高的能量易引起器件的表面损伤。

4 结论

使用微波回旋共振离子源(ECR),利用低能 Ar^+ 离子束在不同入射角度下对单晶硅(100)表面进行了刻蚀,采用原子力显微镜、非接触式表面测量仪和傅里叶变换红外光谱仪对刻蚀后硅片的表面形貌、表面粗糙度和光学透过率进行了测量,研究了低能 Ar^+ 离子束在不同能量和束流对单晶硅刻蚀效果及光学性能。

实验结果表明:当离子束能量为 1000 eV、刻蚀时间为 30 min,离子束正入射时,束流密度从 $88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增加到 $265 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,样品表面出现自组装纳米量子点结构,且该结构随离子束流密度的增加而排列有序且紧密;均方根粗糙度随着离子束流密度增加呈现先小($160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 附近达到极小值)后增大的趋势,且粗糙度增加与离子束流密度的平方成正比;经过刻蚀后样品在近红外波段范围内,平均透过率由 53% 提高到 57% 以上,且光学透过率随着纳米自组装结构有序性的提高而增大;在刻蚀材料和离子束入射角度确定的情况下,刻蚀速率与离子束流密度成正比。

当离子束流密度为 $270 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,刻蚀时间为 30 min,离子束正入射时,能量从 500 eV 增加到 1500 eV,随着离子束能量的增加,样品由起初的无序结构逐渐出现微小的纳米点状结构,能量继续增大,纳米点状结构趋于密集且有序;均方根粗糙度随着离子束能量的增加,先缓慢增加,当离子束能量超过 1100 eV 的,粗糙度迅速下降,到 1500 eV 时粗糙度下降到 0.71 nm;若使用较低的离子束能量,刻蚀后表面没有明显的结构或局部出现一些微小的结构,其透射率由原来的 53.3% 提高到 55.5% 左右。随着离子束能量的增大,表面逐渐出现排列规则,密集的纳米自组织点状结构,此时,其透过率进一步提高,在 1500 eV 时达到最大值 57.8%。由此可见,在能量较高的情况下,通过刻蚀在样品表面形成的纳米自组织微结构可以提高近红外波段的透射率;在刻蚀材料和离子束入射角度确定的情况下,刻蚀速率与离子束能量的平方成正比。

自组织纳米微结构的形成是溅射粗糙化和表面弛豫机制相互作用的结果,随着束流密度和离子束能量的增加,样品表面原子获得更高的能量,使得表面原子迁移率增高,平坦化作用加强,样品表面面形有所改善;另外,在表面张力的作用下形成了规则的纳米量子点结构,且随着束流密度和离子束能量的增加,点状结构排列趋于均匀。

参考文献:

- [1] Bobek T, Facsko S, Dekorsy T. Ordered quantum dot formation on GaSb surfaces during ion sputtering[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, 178: 101-104.
- [2] Ziberi B, Frost F, Rauschenbach B. Pattern transitions on Ge surfaces during low-energy ion beam erosion [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88: 173115.
- [3] Frost F, Ziberi B, Schindler A, et al. Ion beam assisted smoothing of optical surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2004, 78 (2): 651.
- [4] Ziberi B, Frost F, Tartz M. Ripple rotation, pattern transitions, and long range ordered dots on silicon by ion beam erosion [J]. Applied Physics A, 2008, 92: 063102 .
- [5] Frost F, Ziberi B, Schindler A, et al. Surface engineering with ion beams: from self-organized nanostructures to ultra-smooth surfaces[J]. Applied Physics A, 2008, 91(3): 551.
- [6] Takahiro K, Ozaki K, Kawatsura K, et al. Ion-induced self-organized ripple patterns on graphite and diamond surfaces [J]. Appl Surf Sci, 2009, 05: 103
- [7] Tan S K, Liu R, Sow C H. Self-organized nanodot formation on InP(100) by oxygen ion sputtering[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2006, 248: 83-89.
- [8] Park H, Choi H W, Choi W K. Nano patterning and structuring of InP (100) by low energy ion beam irradiation [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8469-8476.
- [9] Oates T W H, Keller A, Noda S. Self-organized metallic nanoparticle and nanowire arrays from ion-sputtered silicon templates[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93: 063106.
- [10] Li Haihua, Huang Kang, Wang Qingkang. Design of the wideband anti-reflective subwavelength nanostructures [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(2): 267-270. (in Chinese)
- [11] Pan Feng, Chen Songlin, Ma Ping, et al. Bichromatic coatings with high laser-induced damage threshold[J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(2): 379-382. (in Chinese)
- [12] Ji Yiqin, Liu Huasong, Wang Zhanshan, et al. Influence of interface layer on antireflection coating for laser optics [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(10): 2003-2007. (in Chinese)
- [13] Mark Bradley R, James Harper M E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1988, 60(12): 4160-4164.