

温度对 Si-MCP 电化学腐蚀过程中空穴运输的影响

刘昕男,端木庆铎,王国政,孙洪涛

(长春理工大学 理学院,吉林 长春 130022)

摘要: 在电化学腐蚀硅微通道这一工艺过程中,温度是其中一个很重要的影响因素。通过研究温度对电化学腐蚀硅微通道过程中空穴运输的影响,加深对电化学腐蚀硅微通道这一过程的认识。利用电化学光照辅助阳极氧化法以 n 型(100)晶向单晶硅为研究对象,设计实验,得到硅微通道阵列在不同温度条件下的 $I-V$ 特性扫描曲线、孔道的形貌以及孔道的深度;根据晶体中的散射机制的相关原理,研究了温度与载流子迁移率和扩散系数之间的关系;根据实验,得到了暗电流与温度的关系。最后通过对上述实验结果的分析,得出温度越低由空穴运输产生的空穴电流密度就越低,同时暗电流的值也越低,在较低温度下通过电化学腐蚀法制备的硅微通道结构形貌较好。

关键词: 硅微通道; 电化学腐蚀; 空穴运输; 迁移率

中图分类号: TN223 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)09-2774-04

Influences of temperature on the transport properties of electrochemical etching for silicon microchannel

Liu Xinnan, Duanmu Qingduo, Wang Guozheng, Sun Hongtao

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: It is widely acknowledged that the temperature plays a crucial role in the process of electrochemical etching Si microchannel. Therefore, by studying the influences of temperature on the hole transportation during the electrochemical corrosion process, better understanding about the process of electrochemical etching Si microchannel can be expected. Using n-type monocrystalline silicon with (100) crystallographic orientation as the research subject, an electrochemical light assisted anode oxidation method was devised for getting the $I-V$ curves, the morphology and the depth of microchannel at the different temperature. According to the relevant principles of the scattering mechanism in the crystal, the relationships between the temperature and the carrier mobility and the diffusion coefficient were also studied and the relationship between the temperature and the dark current was finally found. Based on the further analysis regarding to the above results, it is concluded that the lower temperature caused the less current density produced by the hole transportation and the lower value of dark current. Thus, the well-defined microchannels can be achieved by using the electrochemical corrosion method at low temperature.

Key words: silicon microchannel; electrochemical etching; transport of hole; carrier mobility

收稿日期:2015-01-13; 修订日期:2015-02-18

基金项目:国家自然科学基金(61107027, 61077024)

作者简介:刘昕男(1989-),男,硕士生,主要从事硅微通道电化学腐蚀机理方面的研究。Email:liuxinnan1989@126.com

导师简介:端木庆铎(1956-),男,教授,博士生导师,主要从事光电成像器件与系统、光电子材料与器件等方面的研究。

Email:duanmu@cust.edu.cn

0 引言

硅微通道阵列是硅材料经过微细加工等方法制作而成的微型通道平行堆积的阵列结构,其通道尺寸在微米量级。硅微通道阵列电化学腐蚀是由硅阳极氧化制备多孔硅发展而形成的,其具有成本低、工艺简单、通道结构良好且可制备高长径比(大于 100)结构等优点,已经成为研究热点^[1]。20 世纪 50 年代,Uhlir 等人^[2-3]报道了阳极氧化条件下多孔硅薄膜的形成原因,多孔硅的孔径尺寸在微米量级,多为孔状和柱状结构,由低掺杂的 Si 制备而成,可形成高长径比硅微通道阵列结构^[4]。20 世纪 90 年代,V.Lehmann 等人^[5]对 N 型宏孔硅的形成机理做了深入的研究,并刻蚀出高长径比且孔径深度达到硅片厚度的硅微通道阵列结构,此后硅微通道阵列的研究引起人们广泛关注。

硅微通道阵列光电化学腐蚀^[6]是复杂的反应过程,它是由于在硅与氢氟酸相接触界面同时发生着阴极与阳极电化学反应而发生的。在半导体材料里同时存在着两种载流子——电子和空穴,这两种载流子都可以参加氧化反应或者还原反应,这就是半导体材料的腐蚀区别于金属材料腐蚀的最显著的特征。电化学腐蚀的方法还有很多其自身具备的优点:首先,电化学腐蚀方法不需要像外延法一样的高温条件限制,可以在较低温度下进行;其次,电化学腐蚀法的操作比较简单,损伤度小,所需的实验成本也不高。虽然电化学腐蚀有上述优点,但是硅微通道的电化学腐蚀过程却是比较复杂的,腐蚀得到的通道的形状、尺寸以及通道生长的位置都不易控制,需要通过对硅微通道电化学腐蚀这一过程的运行机理进行深入研究后,通过适当地改变条件与工艺从而制备出满足相关需求的硅微通道阵列。

在硅微通道电化学腐蚀这一过程中,其中对通道形貌影响较大的条件因素包括温度、腐蚀电压和光照等,而文中将研究重点着眼于温度条件对硅微通道电化学腐蚀的影响,通过给出不同温度条件下扫描到的 I-V 特性曲线和对在不同温度条件下得到的微通道形貌、暗电流扫描情况和孔道深度的结果进行分析,讨论了温度在硅微通道电化学腐蚀过程中对空穴的运输特性的影响。

1 实验

采用(100)晶向 N 型硅片,电阻率为 $7\sim 10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。通过光辅助电化学腐蚀系统腐蚀硅片,该系统包括自制的三电极电解槽、恒压装置、控温装置和可调光源,如图 1 所示。

选用聚四氟乙烯作为三电极电解槽的材料。三电极分别为辅助电极(AE),参考电极(RE)和工作电极(WE)。采用铂电极作为辅助电极(AE),甘汞电极作为参考电极(RE),在硅片背面进行重掺杂使其与工作电极形成欧姆接触;腐蚀电压由 PARSTAT 2273 型电化学综合测试系统控制,实验中选择恒定电压;控温装置由半导体制冷片和电阻加热元件组成,保持实验时电解槽内温度恒定;光源选用 LED 阵列,通过串口程序由电脑控制光照强度。

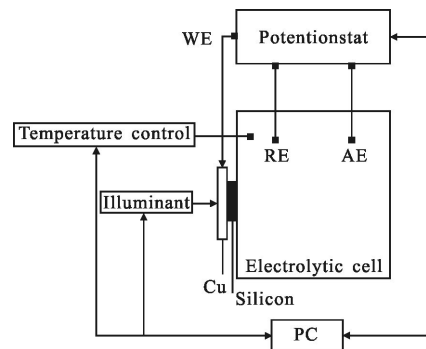


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental apparatus

对硅片在 0.5 V 腐蚀电压和 6.3~7.5 mA 条件下分别在 13 °C、18 °C 和 23 °C 腐蚀 10 h 考察温度对载流子运输特性的影响;在 0.5 V 腐蚀电压并且没有光照的条件下分别在 13 °C、18 °C 和 23 °C 腐蚀 90 s 考察温度对暗电流的影响。

2 分析

2.1 温度对光扫描的影响

图 2 为实验中在相同光照条件下对硅片从 -1~3 V 的电压进行扫描,得到光电流值。

从曲线中可以看到,在光电到达峰值前形成了一个拐点,这个拐点处对应的电流密度即为临界电流密度 J_p 。根据 Lehmann 的理论^[7],电化学反应存在电荷运输和物质运输,而临界电流密度是反映电化学反应是受电荷运输控制还是受传质运输控制的临

界点。当腐蚀电流密度小于临界电流密度时,电化学腐蚀过程由电荷输运控制;当腐蚀电流密度大于临界电流密度时,电化学腐蚀过程受传质输运控制。在实验中所选择的电流要比 J_{ps} 小,所以实验主要受到空穴输运的控制,而传质输运对其影响要小。从图2中可以看出,温度越高,光电流的极限值就越大。这说明在相同光照的条件下,温度的提高可以促进空穴的输运,从而得到更高的光电流。

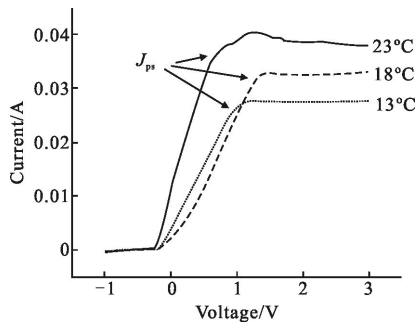


图 2 不同温度条件下 $I-V$ 特性扫描曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms in different temperature conditions

2.2 温度对孔道形貌的影响

电化学腐蚀 10 h 后,对硅片背部进行机械研磨抛光,再利用金相显微镜对阵列形貌进行观察,如图 3 所示。

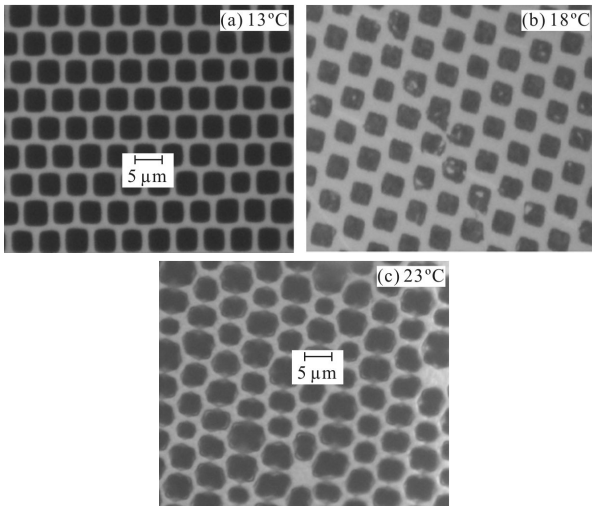


图 3 不同温度条件下阵列背面形貌照片

Fig.3 Optical microscope of the Si-MCP morphology in different temperature conditions

从图中可以看出,23 °C 条件下孔道边缘出现明显扩大的现象,18 °C 条件下孔型也有轻微的变形,而 13 °C 时刻蚀出的孔道孔型较好。产生这种现象的原因是在 23 °C 和 18 °C 条件下,孔尖端处由于载流子输

运作用积累的空穴多于电化学反应消耗的量,孔道侧壁会因有多余空穴参加电化学反应而被腐蚀导致孔道直径增大。降低温度到 13 °C 后,空穴的输运速度与溶液中参与电化学反应的活性粒子输运速度相平衡,不会有多余的空穴到侧壁使其发生电化学反应,从而生成孔形良好的阵列结构。对于图片中通道大小不均匀的问题,其原因是对于两个相邻的通道,在腐蚀过程中通道壁会有一个钝化的过程,当通道壁的厚度恰好为耗尽层宽度时通道壁就不会再被腐蚀了。所以当由于温度的原因有些孔道被扩大了以后,在先期诱导坑是品字形规则排布的约束下导致相邻的孔道无法扩大反而变小的现象,这也就是如图所示的通道大小不均匀的原因所在。

从上述分析可知,温度通过影响空穴的输运来影响通道的形貌。而空穴的输运主要是通过扩散作用和漂移作用来完成的,同时还伴随有载流子的散射作用。

当仅考虑漂移作用时,在低温下,电离杂质散射机制是半导体材料中的主要散射机制。此时迁移率的公式为:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1)$$

式中: τ 为弛豫时间; m 为空穴有效质量; e 为空穴电荷。

由公式(1)可知,空穴的迁移率与弛豫时间成正比。而当电离杂质散射机制为主要的散射机制时,其弛豫时间 τ 与温度 T 有如下关系:

$$\tau \propto T^{3/2} \quad (2)$$

也即是

$$\mu \propto T^{3/2} \quad (3)$$

也就是说空穴的迁移率与温度成正比关系。

对于半导体材料,其扩散作用和漂移作用之间的关系称为爱因斯坦关系,其公式为:

$$D_p = \frac{KT}{q} \mu_p \quad (4)$$

也就是说在温度一定的情况下,空穴的扩散系数和迁移率有正比的关系。

空穴电流密度是扩散电流密度与漂移电流密度之和,即当二者都随着温度的升高而增大时,空穴电流密度也随之变大,这与在实验中得到的结果一致,温度升高。空穴电流密度变大,从而导致孔道向外扩,无法得到良好形貌的微通道结构。

结合上述过程可以得出结论:空穴迁移率会随着

温度的下降而降低,空穴迁移率的降低导致光电流密度减小,此时对于反应界面来说单位时间内能够运输到界面处的空穴数量减少,使得更少的空穴在孔道侧壁参加电化学反应。因此温度适当降低可以使孔道侧壁粗糙度降低,避免孔道侧蚀;同时总腐蚀电流在低温的条件下浮动较小,有利于孔径的控制。

2.3 温度对暗电流的影响

对于硅微通道结构,另一个影响孔形貌的因素是当没有光照时在一定电压条件下对硅片进行电化学腐蚀时测得的电流值,也可称其为暗电流^[8]。在 0.5 V 且无光照条件下分别在 13 °C、18 °C 和 23 °C 进行电化学腐蚀,其电流值如图 4 所示。

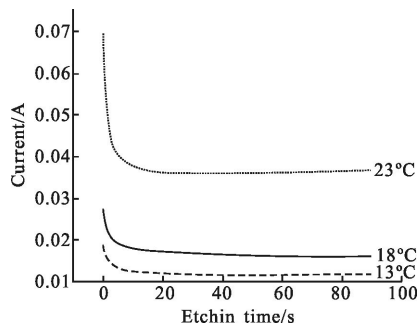


图 4 不同温度条件下暗电流扫描曲线

Fig.4 Dark current intensity curve in different temperature conditions

从图中可以看出,暗电流值随温度的升高而增大。在光电化学实验过程中,暗电流会影响孔道的形貌,其最高值可以达到光电化学腐蚀电流的 30% 左右,因而暗电流值在理想情况下越低越好,对电化学腐蚀过程的影响也越小。这样在温度较低的情况下其暗电流值也较小,对形貌的影响也会小,从而可以得到较好的形貌。

2.4 温度对孔道深度的影响

对三种不同温度条件下的通道深度进行测量,测量结果如表 1 所示。可以看出随着温度的升高,孔道的深度加深。这是因为温度的降低导致半导体中

表 1 不同温度下孔道深度

Tab.1 Depth in different temperature conditions

Temperature/°C	Depth/μm
23	315
18	297
13	280

空穴与溶液中参与电化学反应的活性粒子运输能力降低,从而使得在腐蚀时间相同的条件下,较低温度下制得的通道比较高温度下制得的通道更浅。

3 结论

通过在不同温度条件下利用实验得到的硅微通道的形貌进行理论分析,研究了温度如何通过影响空穴的运输从而影响最后得到的硅微通道的形貌;同时,通过对不同温度下的暗电流值进行测量与分析,进一步研究了温度对空穴运输的影响情况;最后,通过对不同温度条件下的孔道深度进行测量分析,研究了温度如何通过影响空穴运输从而影响硅微通道孔道深度。

实验表明:(1) 在相同电压、相同光照条件下,温度越低,由于空穴运输产生的空穴电流密度值就越低,导致了孔道深度在温度较低的情况下也更浅;(2) 在相同电压、无光照条件下,温度越低其暗电流值就越低。上述两者共同作用,使得当电化学实验在较低温度下进行时可以得到较好的孔道形貌。

参考文献:

- [1] Müller F, Birner A, Schilling J, et al. High aspect ratio microstructures based on anisotropic porous materials [J]. *Microsystem Technologies*, 2002, 8(1): 7-9.
- [2] Uhler A. Electrolytic shaping of germanium and silicon [J]. *Bell Syst Tech J*, 1956, 35(2): 333-347.
- [3] Dash W, Newman R. Intrinsic optical absorption in single-crystal germanium and silicon at 77 K and 300 K [J]. *Physical Review*, 1955, 99(4): 1151.
- [4] Li Bingqian, Zhu Changchun, Liu Junhua. Development of MEMS technique and devices [J]. *Element Online China*, 2001, 1: 4-8. (in Chinese)
- [5] Lehmann V, Föll H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(2): 653-659.
- [6] Beetz Jr C P, Boerstler R W, Steinbeck J, et al. Silicon etching process for making microchannel plates: US, 5997713[P]. 1999.
- [7] Lehmann V. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(10): 2836-2843.
- [8] Wang Guozheng, Xiong Zheng, Wang Ji, et al. Control technology of channel dimension in the photo-electrochemical etching for silicon microchannel arrays [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 33(3): 59-62. (in Chinese)