

2005-11-28

## Optimized Parameters for Electrochemical Fabrication of P-type Silicon-Based Two-dimensional Photonic Crystals

Wan-yun ZHANG

Jia-rong JI

Xiao-dong YUAN

Wei-min YE

Zhi-hong ZHU

---

### Recommended Citation

Wan-yun ZHANG, Jia-rong JI, Xiao-dong YUAN, Wei-min YE, Zhi-hong ZHU. Optimized Parameters for Electrochemical Fabrication of P-type Silicon-Based Two-dimensional Photonic Crystals[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 377-381.

DOI: 10.61558/2993-074X.1671

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 04-0377-05

# 电化学制备 P 型硅基二维光子晶体优化参数

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, 湖南长沙, 410073)

**摘要:** 利用光刻技术与碱性腐蚀等工艺预写晶格图样, 采用电化学腐蚀方法在  $P_{100}$  型硅基底制备二维大孔硅光子禁带结构. 结果表明: 在预写有晶格图样的  $P_{100}$  型硅基底上由电化学阳极氧化制备的二维大孔硅, 其孔洞的生长速率、深宽比及表/侧面形貌与电解质配比方案及阳极电流密度均密切相关. 在优化的电化学工艺参数下得到的空气洞阵列, 具有近乎完美的二维四方晶格, 晶格常数为  $3.8 \mu\text{m}$ , 孔洞直径约  $3.0 \mu\text{m}$ , 孔洞深宽约  $90 \mu\text{m}$ , 深宽比达 30. 该方法可用于制备在中红外或近红外波段具有完全二维光子带隙的光子晶体.

**关键词:** 大孔硅; 光子晶体; 制备; 电化学腐蚀法; 参数; 优化

**中图分类号:** O646; O48

**文献标识码:** A

近年来, 光子晶体<sup>[1,2]</sup> (Photonic Crystals) 因其具有“调制光子流”<sup>[3]</sup>的能力而引起广泛的研究兴趣<sup>[4-7]</sup>. 所谓光子晶体, 就是具有高折射率反差的周期性介电结构, 如二维光子晶体, 它既可在空气背景中作周期性排列的介电介质柱, 也可在介电介质基底中形成周期性排列空气洞. 硅基二维光子晶体的制备通常是采用干法刻蚀或电化学腐蚀 (ECE). 干法刻蚀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 结构中制备具有二维周期性空气洞阵列的光子晶体“薄板” (Slabs)<sup>[8]</sup>. 这种方法能制备出非常精细的结构, 但设备要求较高、制作成本也大, 而且无法制出大深宽比的孔洞. 电化学腐蚀是利用硅片 (阳极) 在 HF 酸电解液中的各向异性腐蚀特性来制备“大孔硅” (Macroporous silicon) 光子晶体<sup>[9,10]</sup>, 一般以 N 型单晶硅为基底, 这是由于 N 型硅片中的空穴是少数载流子, 故可在阳极腐蚀过程中辅以硅体背面光照, 产生光生电流 (空穴), 并通过调节光照强度以控制光电流的大小, 使之完全集中于孔洞尖端从而产生各向异性的腐蚀. 这种方法技术门槛不高且能制备深宽比很大的孔洞, 但制备过程对光电流的控制要求较高, 此外, 硅体背面使用的透明电极也增加了制作成本.

本文以  $P_{100}$  型单晶硅为基底, 采用电化学腐蚀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, 初步探讨了电解质配比与阳极电流密度对大孔生长速率、孔洞直径及孔洞表/侧面形貌的影响. 用 P 型硅代替 N 型硅不仅能简化工艺, 而且具有以下优势: 1) 对 P 型硅片, 空穴是多数载流子, 腐蚀过程中不需辅以背面光照; 2) P 型硅基底更多地应用于 CMOS 工艺, 易于实现光子晶体与 CMOS 器件的兼容; 3) P 型大孔硅还可用作微孔硅 (Micro porous silicon) 的基底, 经过掺杂/染色等工艺可形成有源层, 更易实现光电集成乃至全光集成.

## 1 制备工艺流程

以  $P_{<100>}$  型单晶硅抛光片 ( $5 \text{ cm}$ ) 为基底, 采用电化学腐蚀法并结合光刻技术与碱性腐蚀工艺制备二维硅基光子晶体, 工艺流程如图 1 所示.

图 1 中, a 为  $P_{100}$  型单晶硅片的正面在  $1100^\circ\text{C}$  温度下经热氧化生成  $250 \text{ nm}$  厚的  $\text{SiO}_2$  硬质掩膜; b 是经光刻、反应离子刻蚀 (RIE) 工艺在掩膜中刻印出晶格周期为  $3.8 \mu\text{m}$  的四方晶格图样; c 系由 KOH 各向异性腐蚀 ( $40 \text{ g KOH} + 100 \text{ mL}$

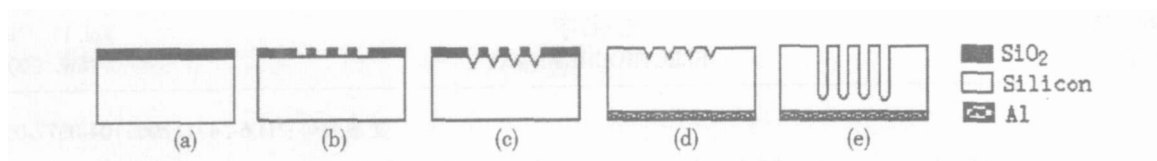


图 1 二维大孔硅光子晶体制备工艺流程图

Fig 1 Fabrication procedure of two-dimensional macroporous silicon photonic crystals: a) A 250 nm thick layer of SiO<sub>2</sub> film was thermally grown on the top-side of a P-type (100) silicon wafer at 1100<sup>o</sup>C, b) A standard photolithography and a Reactive-Ion-Etching was proceeded in turn to pattern a square lattice with the lattice constant of 3.8 μm in the SiO<sub>2</sub> film, c) A KOH anisotropic etching (40 g KOH + 100 ml H<sub>2</sub>O, 60<sup>o</sup>C, ~2 min) was processed to transfer the pattern from SiO<sub>2</sub> film to the substrate and create a square lattice of V-tips, d) A standard cleaning process prepared the substrate for a 100-nm layer of LPCVD Al film on the bottom-side of the wafer, and this Al film was then annealed at 850<sup>o</sup>C for about 5 ~ 8 min to provide a uniform electrical contact, e) The final processing stage was an anodization that was performed in a mixture of hydrofluoric-acid and dimethylformamide (DMF), the temperature of the electrolyte was kept at 20<sup>o</sup>C, and the the current densitis were kept constant between 5 ~ 25 mA/cm<sup>2</sup>

H<sub>2</sub>O, 60<sup>o</sup>C, ~2 min)把掩膜中的晶格图样转写为硅基底中的V形尖坑阵列;d乃晶片的背面经低压化学气相沉积(LPCVD)镀上100 nm厚的铝膜,并在850<sup>o</sup>C温度下老化5~8 min,形成均匀的欧姆接触;e即电化学腐蚀.其实验装置如图2所示.以含水氢氟酸(46%, by mass)和二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶液为电解质,控制槽温在20左右,考察电解质中的HF浓度、阳极电流密度及腐蚀时间(孔洞深度)对孔洞形貌及生长速率的影响,寻找优化工艺参数.

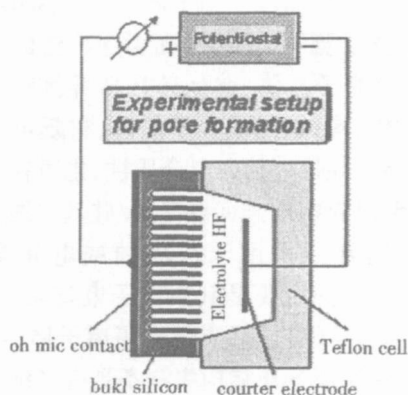


图 2 电化学腐蚀制备 P<sub>100</sub>型大孔硅光子晶体实验装置示意

Fig 2 Experimental setup used for pore formation in P<sub>100</sub> type silicon substrate by the ECE method

## 2 结果与讨论

### 2.1 孔洞生长随 HF浓度的变化关系

为探明 HF浓度对孔洞生长的影响,本实验共采用如表 1所示的 5种配比方案.

图 3示出孔洞深度随 HF浓度、电流密度(10 mA/cm<sup>2</sup>)以及腐蚀时间(60 min)的变化关系,图 4为经电化学阳极氧化后二维大孔硅晶体表面正面及其侧面的 SEM照片.

从图 3a中可以看出,在同一电流密度(10 mA/cm<sup>2</sup>)下于较低浓度(5%~15% (by mass))的 HF溶液中,孔洞生长较快.这是由于当 HF浓度较低, Si-HF界面串联阻抗较大,而孔洞尖端处的

表 1 HF浓度的不同配比方案

Tab 1 Different HF concentration in the electrolyte

Component	Concentration/(by mass) %					
HF	2	5	10	15	20	25
H <sub>2</sub> O	3	7	14	21	28	35
DMF	95	88	76	64	52	40

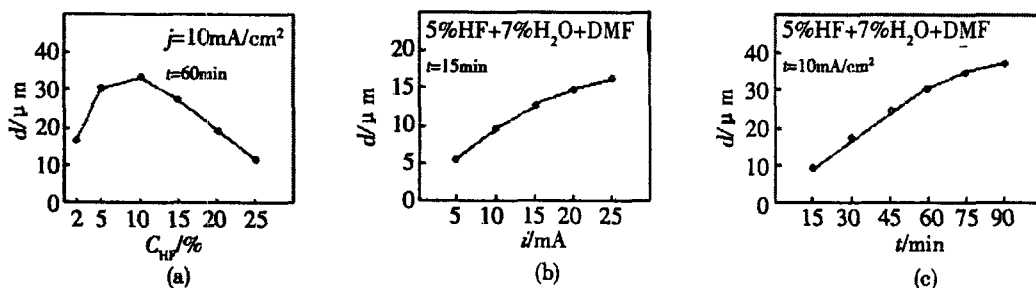


图 3 孔洞深度  $d$  随 HF 浓度 (a)、电流密度 (b) 和腐蚀时间 c 的变化关系

Fig 3 Variation of pore depth ( $d$ ) with the HF concentration (a), current density (b) and the etching time (c)

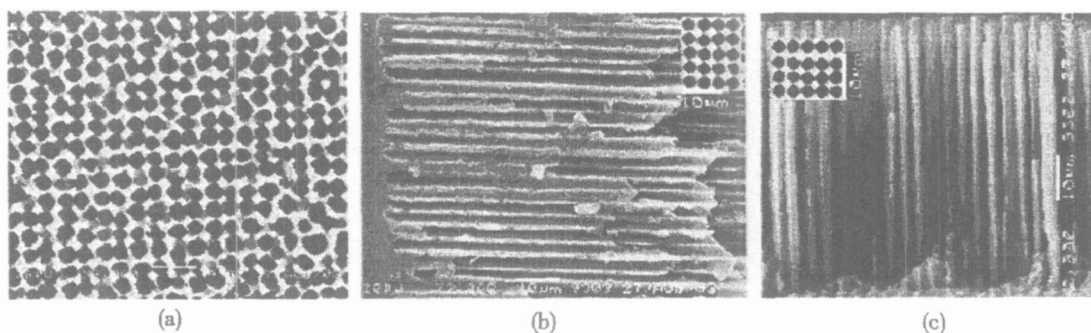


图 4 不同电化学阳极氧化工艺参数条件下所制备的维大孔硅光子晶体样品表面的正面 (a) 与侧面 (b, c) SEM 照片

Fig 4 SEM image of the top-view (a) and side-view (b, c) of two-dimensional macroporous silicon photonic crystals samples achieved at the different electrochemical anodization parameters (a) 10 % HF + 14 % H<sub>2</sub>O + DMF,  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 60 \text{ min}$ , (b) 5 % HF + 7 % H<sub>2</sub>O + DMF,  $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 150 \text{ min}$ , (c) 5 % HF + 7 % H<sub>2</sub>O + DMF,  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 150 \text{ min}$

电场最强且肖特基势垒最低,所以电流流过孔尖的比例增大,故而孔洞生长较快.但是,当 HF 浓度过低 ( 2 % ) 时,孔洞生长速率却极小,这是由于此时孔内溶液因  $F^-$  离子稀少,以至无法及时溶解孔洞底部的氧化产物,从而导致腐蚀速率变慢;同时,由于界面串联阻抗很大,电流流过孔尖的面积也增大,导致孔洞底部的曲率半径增大,孔尖电场变弱,这又进一步阻碍了孔洞的生长.另一方面,当 HF 浓度为 10 % 时,硅片表面穿孔现象严重 (见图 4a),这表明较高的 HF 浓度将破坏孔洞表面形貌的均一性.所以,实验中为了既能满足较快的孔洞生长速率,又能保证均一表面形貌的最佳电解质配比方案为 5 % HF + 7 % H<sub>2</sub>O + DMF.

### 2.2 孔洞生长与电流密度要求关系

图 3b 示出,在同一电解质 (5 % HF + 7 % H<sub>2</sub>O + DMF) 与同一腐蚀时间 (30 min) 下,阳极电流密

度越大,孔洞的生长速率也越大.这是由于孔尖 (曲率半径最小) 处的电场最大并且肖特基势垒最低,所以,电流密度越大,则集中于孔尖处的空穴越多,反应也越剧烈,从而孔洞生长越快.但在较大的阳极电流密度下,则将产生较大的孔洞直径,实验还表明:当阳极电流密度为  $15 \text{ mA/cm}^2$  时,孔洞直径达到  $3.1 \pm 0.1 \mu m$ .这是由于随着阳极电流密度的增大, Si-HF 界面串联电阻上的压降也增大,导致电流流过孔洞底部的面积也相应增大,从而加强了垂直于孔洞轴线方向上的横向腐蚀,增大了孔洞直径.反之,当阳极电流密度较小时, (如图 4c 所示) 则孔洞直径较小.实验给出,当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时,孔洞直径为  $2.9 \pm 0.1 \mu m$ .因此,实验中既要求能满足较快的孔洞生长速率,又适合于制备直径为  $3.0 \mu m$  孔洞的最佳阳极电流密度为  $12 \text{ mA/cm}^2$ .

### 2.3 孔洞生长与腐蚀时间的关系

图 3c 示明,在同一电流密度 ( $10 \text{ mA/cm}^2$ )与同一电解质溶液 ( $5\% \text{ HF} + 7\% \text{ H}_2\text{O} + \text{DMF}$ )条件下,在腐蚀时间 ( $60 \text{ min}$ )和孔洞深度 ( $\sim 30 \mu\text{m}$ )范围以内,孔洞深度随腐蚀时间的变化近似成正比,即孔洞生长速率可视为恒定 ( $\sim 0.5 \mu\text{m/min}$ ).但当孔洞深度超过  $30 \mu\text{m}$ 以后,孔洞生长速率下降.这是由于孔洞达到一定深度后,其内外溶液交换速率变慢,导致孔尖处反应速率下降,孔洞生长变慢.同时,孔尖处氧化反应所产生的氢气也将因孔洞过深而不能及时地排出孔外,从而进一步延缓孔洞的生长.因此,合理设计阳极腐蚀装置,增加腐蚀液的流动性,促进孔洞内外溶液的交换,对制备大深宽比的大孔硅光子晶体结构也很重要.

此外,值得注意的是,尽管由  $\text{KOH}$  各向异性腐蚀工艺所产生的 V 形尖坑的边界均为方形,但经电化学阳极腐蚀后所得的孔洞却都是圆柱形的,这说明  $\text{P}_{100}$  型单晶硅片的电化学阳极腐蚀在垂直于孔洞轴线方向上是各向同性的.

图 5 为在上述实验确定的最佳电化学腐蚀参数下制备得到的二维大孔硅光子晶体样品的表面

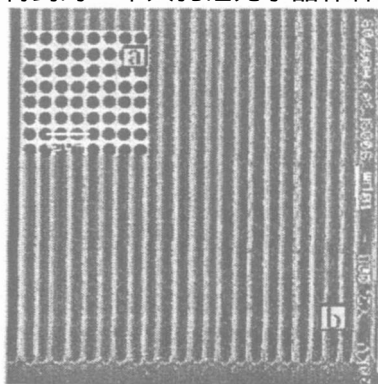


图 5 最佳电化学工艺参数条件下制备的二维大孔硅光子晶体样品的表面正面 (a)与其侧面 (b)的 SEM 图照片

Fig 5 SEM image of top-view (a) and side-view (b) of a two-dimensional macroporous silicon photonic crystal sample achieved at the optimized anodization parameters: electrolyte  $5\% \text{ HF} + 7\% \text{ H}_2\text{O} + \text{DMF}$ , current density  $12 \text{ mA/cm}^2$ . The square lattice circular air rods' lattice-constant is  $3.8 \mu\text{m}$ . As the pore diameter is  $\sim 3.0 \mu\text{m}$  and its depth amounts to  $90 \mu\text{m}$  the aspect ratio is up to  $\sim 30$

正面 (a)与其侧面 SEM 图 (b).从图 5 (a)可知,该二维大孔硅光子晶体样品的晶格常数为  $3.8 \mu\text{m}$ ,孔洞直径约  $3.0 \mu\text{m}$ ,与设计要求非常一致;图 5 (b)表明,各孔洞的侧壁均匀且光滑,孔洞深度约为  $90 \mu\text{m}$ ,深宽比达 30.理论上已经证明<sup>[11]</sup>:该结构在波长为  $20 \mu\text{m}$ 附近具有明显的禁带效应,禁带宽度为  $0.162 \sim 0.205 (a/(2c))$ ,在此频率范围内的光波最多只能传播到达数个周期的长度,透射率几乎为零.因此,采用电化学阳极腐蚀方法可在预刻有晶格图样的  $\text{P}_{<100>}$ 型硅基底中制备出周期性好、表侧形貌均一、深宽比极大且在中红外或近红外波段具有完全二维光子带隙的光子晶体结构.

### 3 结 论

在预写有晶格图样的  $\text{P}_{100}$  型硅基底上,采用电化学阳极腐蚀制备具有二维四方晶格的空气洞阵列.发现:1)在较低的  $\text{HF}$ 浓度中,孔洞生长较快且表面形貌均一;2)阳极电流密度越大,孔洞生长速率也越大,并将产生较大的孔洞;3)腐蚀初始阶段的孔洞生长速率可视为恒定,但当孔洞达到一定深度后,其生长将逐渐变小.确定了适合制备  $3.0 \mu\text{m}$ 孔洞的最佳电化学参数是电解质配比  $5\% \text{ HF} + 7\% \text{ H}_2\text{O} + \text{DMF}$ ,阳极电流密度  $12 \text{ mA/cm}^2$ .还应指出,尽管这种制备技术可用于制备在中红外或近红外波段具有完全二维光子带隙的光子晶体,但对于不同掺杂率的  $\text{P}_{100}$ 型硅基底和制备不同直径的空气洞阵列,其最佳电解质配比方案和阳极电流密度必然有所不同.

致谢:衷心感谢韶光微电子总公司的陈俊荣工程师和姜振武工程师等对本文制备工艺所提供的大力支持与帮助.

### 参考文献 (References):

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid state physics and electronics [J]. Phys Rev. Lett, 1987, 58: 2 059 ~ 2 062.
- [2] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Phys Rev. Lett, 1987, 58: 2 486 ~ 2 489.
- [3] Joannopoulos J D, Meade R D, Winn J N. Photonic Crystals [M]. Princeton, N. J: Princeton University Press, 1995.

- [4] Kosaka H, Kawashima T, Tomita A, et al Superprism phenomena in photonic crystals[J]. Phys Rev (B), 1998, 58: R10 096 ~ R10 099.
- [5] Tran P. Optical limiting and switching of short pulses by use of a nonlinear photonic bandgap structure with a defect[J]. J. Opt Soc , Am (B), 1997, 14: 2 589 ~ 2 595.
- [6] Tonoyuki Yoshie Oleg, Shohekin B, Hao Cheng, et al Planar photonic crystal nanolasers[J]. IEICE Trans Electron , 2004, E87-C(3): 300 ~ 307.
- [7] Mekis A. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides[J]. Phys Rev Lett , 1996, 77: 3 787 ~ 3 790.
- [8] Lin Shawn-Yu, Fleming J G, Chow E Two-and Three-Dimensional Photonic Crystals Built with VLSI Tools [Z]. MRS BULLETN, 2001, AUGUST: 627 ~ 630.
- [9] Gruning U, Lehmann V, Busch K Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap center at 5  $\mu\text{m}$  [J]. Appl Phys Lett , 1996, 68: 747 ~ 749.
- [10] Cheng C C, Scherer A, Tyan R C, et al New fabrication techniques for high quality photonic crystals[J]. J. Vac Sci Technol (B), 1997, 15: 2 764 ~ 2 767.
- [11] Zhu Z H (朱志宏), Ye W M (叶卫民). Researchment of the transport property of photonic crystals by the application of the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method [J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23 (5): 511 ~ 515.

## Optimized Parameters for Electrochemical Fabrication of P-type Silicon-Based Two-dimensional Photonic Crystals

ZHANG Wan-yun<sup>\*</sup>, JI Jia-rong, YUAN Xiao-dong,  
YE Weimin, ZHU Zhi-hong

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

**Abstract:** A two-dimensional photonic band structure based on macroporous silicon with a gap centered at  $20\mu\text{m}$  has been achieved for the first time. A medium doped p-type (100) silicon substrate was patterned by the standard photolithography and alkaline etching. And this pre-patterned sample was then etched  $90\mu\text{m}$  deep by electrochemical pore formation in the mixture of hydrofluoric-acid and dimethylformamide (DMF) to produce a square lattice of circular air rods with a lattice constant of  $3.8\mu\text{m}$  and the very high aspect ratio up to 30. The optimized electrochemical parameters such as electrolytical components and the current density were 5% HF (by mass) + 7%  $\text{H}_2\text{O}$  (by mass) + DMF and  $12\text{mA}/\text{cm}^2$  respectively. The pore formation technique should allow the fabrication of photonic lattices with a complete two-dimensional photonic band gap in the middle and near infrared.

**Key words:** Macroporous silicon, Photonic crystals, Fabrication, Electrochemical-etch, Optimize; parameters