

## Ar<sup>+</sup> 激光诱导湿刻 Si 的特性研究

宋登元 郭宝增 李宝通

(河北大学电子与信息工程系, 保定, 071002)

**摘要:** 利用聚焦的 Ar<sup>+</sup> 激光束诱导的方法, 实现了对浸入 HF-H<sub>2</sub>O(1:20) 腐蚀液中的 N 型单晶 Si 样品的腐蚀, 证明这种湿刻过程是一种由光生电子-空穴对引起的电化学腐蚀, 腐蚀坑具有侧壁平滑的高斯状结构。腐蚀特性与入射激光功率以及 Si 掺杂浓度有关。应用激光诱导无电极电化学腐蚀电路模型对实验结果进行了合理的解释。

**关键词:** 激光 Si 光化学腐蚀

## Properties of Ar<sup>+</sup> laser-induced wet etching into Si

Song Dengyuan, Guo Baozeng, Li Baotong

(Department of Electronics and Informational Engineering, Hebei University, Baoding, 071002)

**Abstract:** Laser-induced wet etching into n-Si in the dilute HF-H<sub>2</sub>O(1:20) by an Ar<sup>+</sup> laser at room temperature is reported. Smooth etch features with Gaussian shape that depends on doping level of Si were observed. The laser etch rate is influenced by the incident power. For the HF/Si system, the etching is thought to take place photoelectrochemically with holes and electrons generated by the incident illumination of the laser beam. The result is explained reasonably by the mode of electrodeless etching under the laser illumination in an electrochemical cell.

**Key words:** laser Si photoelectrochemical etching

时也激活了一些细胞, 导致细胞因子的释放, 细胞因子能进一步趋化淋巴细胞, 单核巨噬细胞, 再次引起肥大细胞脱颗粒和介质释放, 如此形成恶性循环, 加剧鼻粘膜的变应性炎症反应。通过 Nd:YAG 激光凝固鼻内粘膜, 可使高敏反应区粘膜表面产生蛋白凝固从而使粘膜结构改善。使上述变应循环过程受到破坏, 鼻粘膜不再受到致敏物的激发, 从而改善症状。鼻腔粘膜血管张力, 腺体分泌活性主要接受副交感神经纤维调控, 目前, 已经证实筛前神经含有较多的副交感神经纤维。故通过 Nd:YAG 激光对组织的焦化破坏筛前神经鼻内及鼻外侧支, 减轻血管张力, 降低腺体的分泌量。结果表明, 该治疗对血管运动性鼻炎疗效较佳, 痊愈 102 例, 有效 183 例, 无效 31 例, 有效率 90.2%。对变应性鼻炎疗效欠佳, 痊愈 8 例, 有效 32 例, 无效 60 例, 有效率 40%。但 Nd:YAG 激光对改善鼻腔通气效果良好。术中术后无重大并发症出现。

### 参 考 文 献

- 1 顾瑞金. 中华耳鼻咽喉科杂志, 1983; 18(4): 196
- 2 解放军总后卫生部编, 临床疾病诊断依据治愈好转标准. 北京: 人民军医出版社, 1987: 1072~1083
- 3 顾之燕. 中华耳鼻咽喉科杂志, 1997; 32(3): 126

作者简介: 郭廷波, 男, 1969 年出生。医师。从事耳鼻咽喉激光临床工作。

## 引 言

根据激光与半导体表面的作用程度,激光诱导腐蚀可分为激光热诱导腐蚀和激光光诱导腐蚀。由于激光的光诱导湿刻具有能在室温下不需要掩模板进行半导体器件图形加工的特性,因此,可用于制备光栅、透镜和波导等集成光学元件以及形成互连过程中的穿通孔和盲孔,在光电集成电路制造方面具有广阔的应用前景。一些研究者报道了激光光诱导腐蚀 GaAs 的特性<sup>[1,2]</sup>, von Gutfeld<sup>[3]</sup> 和 Ehrlich<sup>[4]</sup> 等人用大约  $10^7 \text{W/cm}^2$  高功率密度 Ar<sup>+</sup> 激光器研究了 Si 在 KOH, NaOH 液相及 Cl<sub>2</sub> 和 HCl 气相中的热腐蚀特性,得到了  $6 \mu\text{m/s} \sim 15 \mu\text{m/s}$  的高腐蚀速率。但到目前为止,对 Si 的激光光诱导湿刻的研究却相当贫乏。近年来 Si 基光电子材料和集成电路的发展<sup>[5,6]</sup>,使研究 Si 的室温无掩模腐蚀技术显得更为重要。我们通过利用聚焦 Ar<sup>+</sup> 激光束对稀释 HF: H<sub>2</sub>O (1: 20) 腐蚀液中 N 型单晶 Si 样品的腐蚀,研究了光诱导腐蚀特性与激光功率密度和 Si 材料掺杂浓度的关系,并用激光诱导无电极电化学腐蚀电路模型对实验结果进行了合理的解释。

## 1 实验方法

Si 样品放入具有腐蚀液的石英容器内,石英容器安放在可 x-y 方向移动的平台。激光束经 45° 反射镜后,通过显微物镜聚焦成大约  $1400 \mu\text{m}$

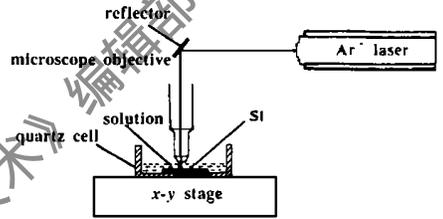


Fig. 1 Schematic of laser-induced wet etching into Si

的束斑,然后垂直辐照在 Si 片表面(图 1)。Ar<sup>+</sup> 离子激光器为美国光学公司生产的 INNOVA 70 型,波长为  $514.5 \text{nm} \sim 457.9 \text{nm}$ 。为完全消除背景光对腐蚀速率的影响,在不产生大的光生热效应的情况下,尽量选取较大的入射激光功率和低的腐蚀液浓度。因此,本实验中使用的激光功率范围是  $300 \text{mW} \sim 1100 \text{mW}$ 。稀释腐蚀液为 HF (48wt%) 和去离子水按 1: 20 配成。腐蚀液的充分稀释,保证了对 Si 的暗腐蚀速率几乎为零。腐蚀过程中, Si 样品被划片制成  $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$  的方形,经丙酮、酒精和去离子水超声清洗后放入石英容器的腐蚀液内,光束通过腐蚀液的长度约为  $1000 \mu\text{m}$ 。测量激光束通过腐蚀液前后的功率,发现腐蚀液对激光的吸收可忽略不计。实验前先在极低的激光功率密度下,调节透镜或样品的位置,使焦点落到样品的表面上,腐蚀时间由激光遮光器控制。样品分别采用掺杂浓度为  $10^{16}/\text{cm}^3$  和  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  的 (111) n-Si 片,腐蚀坑的表面形貌由差分干涉对比显微镜观察,并用美国 Tencor 公司产的 ALPHA-Step 200 台阶测厚仪测量 Si 的腐蚀速率及其腐蚀形貌。

## 2 实验结果和讨论

图 2a, 2b 是用 ALPHA-Step 200 台阶测厚仪得到的 Ar<sup>+</sup> 激光束诱导湿刻 Si 样品的断面图,腐蚀坑侧壁光滑平整,图形具有与激光束强度分布对应的高斯状。

### 2.1 腐蚀模型

根据 Lax<sup>[7]</sup> 给出的固体吸收高斯分布的激光束,束中心最高表面升温  $T_{\text{max}} = P/(2\pi^{1/2}Kw)$ , 式中,  $P$  表示入射激光的功率密度,  $K$  是固体的热导率,  $w$  是束半径。考虑到实验中入射激光的功率  $< 1100 \text{mW}$ , Si 的  $K = 1.5 \text{W/cm} \cdot \text{K}$ , 这时激光作用区域 Si 对光子吸收使其表面的最高温度上升  $< 10^\circ\text{C}$ 。如果考虑到激光束在样品表面的反射损失,样品的升温要

低于此值。因此,可以确定在这种实验条件下,热效应的影响可以忽略,腐蚀是一种激光光诱导的化学反应过程。当激光束照射到腐蚀液中的 Si 片表面时,大于带隙能量的激光光子在表面产生大量的电子-空穴对。对于 p-Si, 当放入腐蚀液后,由于表面的多数载流子-电子会转移到溶液的离子能级上直到系统平衡为止,这样在 Si 表面产生一个由体内指向表面的电场,导致了 Si 表面能带向上弯曲<sup>[8]</sup>。由于能带表面的弯曲作用,空穴被驱赶扩散到表面。表面的 Si 原子获得空穴后使其上升为较高的氧化态<sup>[9]</sup>, 反应式为:

$$\text{Si} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Si}^{2+} \quad (1)$$

$\text{Si}^{2+}$  与  $(\text{OH})^-$  结合生成氢氧化物  $\text{Si}^{2+} + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2 \quad (2)$

随后  $\text{Si}(\text{OH})_2$  放出氢气并形成  $\text{SiO}_2 \quad \text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2 \quad (3)$

反应式可写为  $\text{Si} + 2\text{h}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2 \quad (4)$

同时,  $\text{SiO}_2$  被 HF 溶解, 反应式为  $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (5)$

在激光的照射下,空穴连续不断地送到反应界面,使生成  $\text{SiO}_2$  和被腐蚀同时进行,反应需要的  $(\text{OH})^-$  由水离解  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 2(\text{OH})^-$  提供。

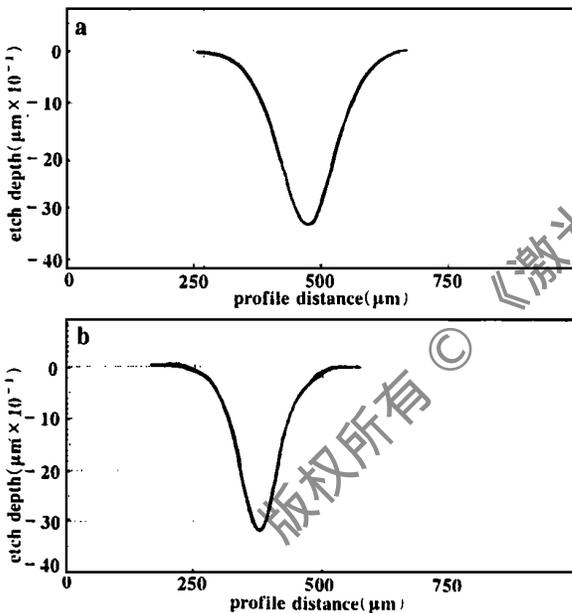


Fig. 2 Cross section structure of etch pits  
a—Si with low doping level b—high doping level

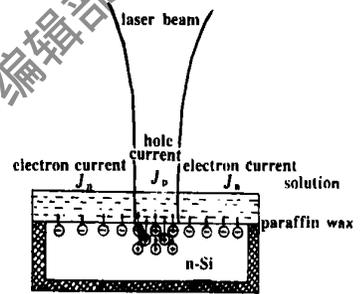


Fig. 3 Mode of electroless electrochemical etching of Si by laser illumination

在腐蚀过程中,光生空穴在 Si 的溶解中被消耗掉。为了维持半导体内的电荷平衡,相等数量的电子从样品的表面被注入到腐蚀液之中。因此,激光束在 Si 片表面产生的电子-空穴对通过腐蚀点及腐蚀液形成了一个稳定的电流流动,即腐蚀是一种电化学的氧化还原过程

(图 3)。在这种情况下,激光束照射区内形成了腐蚀过程中的实际阳极,而激光束以外的区域形成了实际上的阴极。假设样品除表面外的所有区域都被蜡层覆盖,在无外加偏压的腐蚀中,半导体表面总的空穴电流和总的电子电流必须相等。如果分别用  $J_P$  和  $J_N$  表示腐蚀过程中空穴和电子的电流密度,而用  $A_L$  和  $A_T$  分别表示激光辐照面积和总表面积,则这一过程能表示为  $J_P A_L = J_N A_T$ , 得到  $J_P / J_N = A_T / A_L$ 。根据经典理论<sup>[10]</sup>,  $J_P = qK_a P_s C_{\text{rea}} \exp(-U_a / KT)$ ,  $J_N = qK_c N_s C_{\text{ox}} \exp(-U_c / KT)$ , 式中,  $K_a$  和  $K_c$  是速率常数,  $P_s$  和  $N_s$  分别是电极表面的空穴和电子浓度,  $C_{\text{ox}}$  和  $C_{\text{rea}}$  分别是氧化剂浓度和还原剂浓度,  $U_a$  和  $U_c$  分别是阳极反应激活能和阴极反应激活能。在我们的实验中,  $A_T / A_L$  约为  $10^3$ , 虽然电子流的密度可能是非常小的,但

空穴电流的密度将比其大几个数量级, 由于腐蚀速率  $R$  与空穴流密度  $J_P$  成正比, 因此, 在激光辐照区内将产生高的局域腐蚀速率, 又由于照射到衬底表面的激光光子流密度  $\Phi(r, z)$  决定  $J_P$  的大小, 有  $R \propto \Phi(r, z)$ 。若激光束具有高斯强度分布, 则光子流密度为<sup>[11]</sup>

$$\Phi(r, z) = (2P/\pi w^2 h\nu) \exp(-2r^2/w^2) \quad (6)$$

式中,  $r$  为柱坐标的径向距离,  $w$  是激光束半径,  $P$  是入射激光功率,  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  是激光频率。

## 2.2 腐蚀速率与腐蚀分辨率

图 4 是 488nm 激光诱导 Si 的腐蚀速率。实验表明, 当激光功率小于 900mW 时, 腐蚀速率与入射激光的功率密度呈线性关系, 这时, 腐蚀是处于反应速率限制过程, 与前面的分析相符。当激光功率 > 900mW 时, 腐蚀变为反应物的扩散限制过程, 使腐蚀速率变慢。腐蚀分辨率不仅与激光束的直径和强度分布有关, 还与 Si 的掺杂浓度有关, 图 2a, 2b 给出了  $10^{16}/\text{cm}^3$  和  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  的  $\text{H-Si}$  腐蚀坑的断面图。比较腐蚀坑的形状发现, 虽然它们的形状都具有激光束强度分布的高斯状, 但轻掺杂 Si 的腐蚀坑宽于重掺杂 Si 的腐蚀坑。考虑到非平衡空穴的扩散长度  $L_P = (D_P \tau_P)^{1/2}$ ,  $D_P$  是扩散系数,  $\tau_P$  是寿命, 以及空间电荷区的宽度  $W = (2\varepsilon\Phi qN_d)^{1/2}$ , 电荷区内的电场强度为  $\zeta = (\varepsilon\Phi/KT)/W$ <sup>[12]</sup>。式中,  $N_d$  为掺杂浓度,  $\Phi$  是带隙弯曲产生的表面势。所以, 掺杂浓度越高, 扩散长度就越短, 空间电荷区就越窄, 其内部的电场就越强。因此, 高掺杂浓度窄的空穴分布导致了腐蚀分辨率提高。

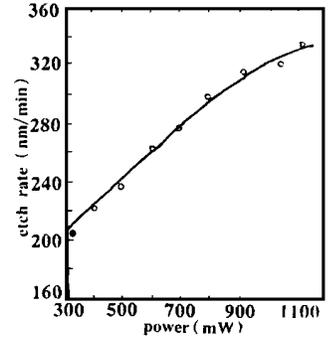


Fig. 4 Etch rate for Si as a function of incident power incident laser density

## 3 结 论

Ar<sup>+</sup> 激光束的光诱导湿刻是一种对 Si 进行无掩模图形腐蚀的方法, 与等离子体或活性离子刻蚀相比, 具有腐蚀温度低和对材料无损伤的特点。实验发现, 在一定的入射激光功率下, 腐蚀速率与入射激光功率成正比, 可以获得侧壁光滑的腐蚀结构。当掺杂浓度提高时, Si 的腐蚀分辨率也会增加。

### 参 考 文 献

- Podlesnik D V, Gigen H H, Sanchez A *et al.* A P L, 1983; 43(12): 1083~ 1085
- Wilner A E, Ruberto M N, Blumenthal D J *et al.* A P L, 1989; 54(19): 1839~ 1841
- von Gutfeld R J, Hodgson R T. A P L, 1982; 40(4): 352~ 354
- Ehrlich D J, Osgood R M Jr, Deutsch T F. A P L, 1981; 38(12): 1018~ 1020
- Sokef R A. Proc IEEE, 1993; 81(12): 1687~ 1706
- Hillerman V, Coser K. IEEE Trans Electron Devices, 1995; 42(5): 841~ 846
- Lax M. J A P, 1977; 48(9): 3919~ 3924
- Ehrlich D J, Tsao J Y. Laser Microfabrication. Boston: Academic Press, 1989: 337~ 358
- 章熙康, 江绵桓, 王纓 *et al.* 译. 超大规模集成电路工艺——Si 和 GaAs. 北京: 电子工业出版社, 1986: 256~ 261
- 吴辉煌译. 半导体与金属氧化膜的电化学. 北京: 科学出版社, 1988: 83~ 125
- Ward T L, Kodas T T. J A P, 1991; 69(2): 1000~ 1007
- Sze S M. Physics of Semiconductor Devices. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981: 74~ 84

作者简介: 宋登元, 男, 1957 年出生。副教授。目前的主要研究领域是半导体物理与器件工艺。