

用 PAA 模板法实现硅基纳米孔阵列结构*

白安琪[†] 胡 迪 丁武昌 苏少坚 胡炜玄 薛春来 樊中朝 成步文[‡] 俞育德 王启明

(中国科学院半导体所, 集成光电子国家重点实验室, 北京 100083)

(2008 年 11 月 14 日收到, 2008 年 12 月 22 日收到修改稿)

用二次阳极氧化方法制备出分立、双向贯通并且超薄(500—1000 nm)的多孔阳极氧化铝膜, 贴合到硅片上进行干法刻蚀, 实现图形转移, 得到了硅基纳米孔阵列结构, 并对工艺中影响图形转移质量的因素进行了探索. 扫描电镜(SEM)测试结果表明该途径得到的纳米结构孔形态均匀且大面积有序, 孔深度可达到 125 nm. 对该样品进行热氧化处理后进行光致发光(PL)测试, 结果表明其光致发光机理是基于通常较微弱的 TO 声子辅助的硅带边发光, 并实现了显著发光增强, 对这种增强效果的物理机理进行了理论分析. 该结构具有的独特光学特性为利用这一途径改变硅的弱发光性质, 乃至实现硅基高效发光带来曙光.

关键词: 多孔阳极氧化铝模板, 硅基纳米孔阵列结构, 图形转移

PACC: 7865H, 8160

1. 引 言

硅基低维材料由于存在量子限制等效应, 具有与体硅材料不同的发光特性, 在硅基光电子器件及硅基光电子集成技术中有广阔的应用前景^[1-3]. 1990 年 Canham 发现室温下多孔硅的强可见光致发光^[4], 引发了国际上对于硅纳米晶的制备和发光特性、发光机理研究的热情^[5-8], 而近几年来, 人们着重研究晶粒尺寸一致、分布均匀的有序硅纳米结构阵列的自组织生长, 借以改善和提高其发光效率^[9].

制备纳米结构常用的方法之一是通过反应离子刻蚀、分子束外延、离子注入等方法将模板上的图形复制到衬底上, 其中应用最广泛的模板是多孔阳极氧化铝(porous anodic alumina, PAA)膜^[10-13]. 采用电化学技术, 在酸性电解液中对铝片进行阳极氧化, 可得到表面具有纳米孔阵列结构的 PAA 膜, 它具有结构参数可调节、孔阵列高度有序和良好的耐热性、电绝缘性和化学稳定性等优点, 是制备纳米结构的理想模板. 然而要实现模板图形到衬底上的复制, 特别是孔径在几十纳米以下时, 模板的厚度必须很薄, 达到几百纳米以下, 否则会出现模板与衬底间贴合不紧, 孔太深通透性差等问题, 使图形复制无法实现.

而当模板达到这一厚度时, 变得易碎, 对其进行腐蚀、转移等操作非常困难, 成为纳米结构图形转移操作上的瓶颈. 本文采用二次氧化法获得超薄(500—1000 nm)且高度有序的氧化膜, 并改进工艺流程, 将二次氧化后的模板先反向贴在硅衬底上, 在衬底上通过滴液法进行去铝、通孔操作, 避免了对超薄膜的转移操作, 大大降低了超薄膜的破碎风险. 之后再对带有模板的硅衬底进行 ICP 刻蚀, 实现了模板到硅衬底上的图形转移, 得到了均匀、高度有序的硅纳米孔阵列结构.

2. 实验方法

模板采用二次氧化方法制备. 首先进行铝片的前处理, 去除铝片表面的油污和氧化层, 获得表面清洁的铝片. 然后对铝片进行电化学抛光, 使其表面平整. 将抛光过的铝片放入电解槽中. 电解槽连接直流电源, 阳极接铝片, 阴极接铂片, 电解液使用质量分数为 4% 的草酸溶液, 通过水浴控制电解槽温度为 25 °C, 恒压 40 V 下对铝片进行两个小时的一次氧化, 一次氧化后用铬酸和磷酸的混合溶液腐蚀掉氧化层, 铝片表面留下排列有序的凹坑, 再进行第二次氧化. 第二次氧化与第一次氧化条件相同, 时间为

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB613404), 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03Z415), 国家自然科学基金(批准号:60676005)资助的课题.

[†] E-mail: anqibai@semi.ac.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: cbw@red.semi.ac.cn

3—5 min, 铝片表面形成厚度为 500—1000 nm 的带有 U 形孔道的氧化层, 结构如图 1 所示.

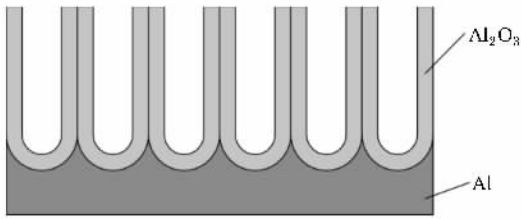


图 1 二次氧化后, 表面带有氧化层的 Al 片侧面示意图(上面浅色部分是由 U 形孔道组成的氧化层, 下面深色部分是未氧化的铝基底)

将表面带有氧化层的铝片反向贴合到 p 型硅的 (100) 衬底上, 用 CuCl_2 和 HCl 的混合溶液腐蚀掉氧化膜底部的铝基底, 反应完成后用去离子水清洗后烘干, 使氧化膜与衬底之间贴合紧密. 再用滴液法滴入稀磷酸溶液腐蚀掉氧化膜底部的阻挡层, 使孔道上下贯通. 再次用去离子水清洗后烘干. 所有腐蚀和清洗操作都采用滴液法, 在硅衬底上进行.

将带有 PAA 膜的硅片进行感应耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 刻蚀. 刻蚀后的硅片用质量分数为 25% 的 HF 溶液腐蚀 10 min, 去掉表面的 PAA 膜.

硅刻蚀所用设备是 Alcatel 601E 型 ICP (Si 刻蚀) 设备, 刻蚀条件为 shallow v, 刻蚀时间为 3 min. 测试用的扫描电子显微镜 (SEM) 是 Hitachi S-4800 SEM, 工作在 8.0 kV. 样品的光致发光测试设备是 JY HR800 PL, 功率为 30 mW, 激发光源采用 Ar 离子激光器的 488 nm 线, 在室温下进行.

3. 结果和讨论

3.1. 工艺中对图形转移的影响因素讨论

除了对阳极氧化过程的精确操控外, 本文采用的去铝基底和通孔等工艺对模板制备和图形转移起重要的作用. 尤其对氧化铝膜很薄时更为关键.

在去除铝基底的操作中, 在 CuCl_2 溶液中加入适量盐酸可明显加快反应速度, 这是由于置换反应生成的 AlCl_3 会水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体附着在 Al 表面, 阻碍反应的进行. 如果加入适量的盐酸则可以与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应, 使置换反应顺利进行. 实验中还发现, 盐酸的含量对于之后的图形转移也起着非常重

要的作用. 如果不加盐酸或者加入的量不够, 反应后生成的 PAA 膜表面有大量的铜颗粒附着, 在保证膜不破碎的前提下很难清洗干净, 这将使得膜不能很好地贴合到硅衬底上, 刻蚀效果不好. 而适量的盐酸则可以与铝反应放出 H_2 , 表面鼓出的气泡能起到分离铝表面附着的铜的作用, 得到表面清洁, 易清洗的 PAA 膜. 但如果盐酸的量过多, 气泡生成过于剧烈也容易造成膜的破碎. 实验经验表明, 所加盐酸含量为 21%—23% 时为最佳. 同时, 提高反应溶液的温度也可以使反应更快进行, 膜破裂的风险更小.

在通孔的操作中, 对反应时间和溶液温度的控制非常重要. 图 2 是 PAA 膜在磷酸溶液中不同通孔时间的结果, 依次为 15, 17, 20 和 30 min, 溶液温度为 30°C . 可以看到图 2(a) 中反应时间不够, 通孔还不彻底, 而图 2(d) 中反应时间过长, 部分膜已经被腐蚀掉. 另外磷酸溶液对孔壁的腐蚀会造成扩孔, 对比图 2(c) 和 (b) 可知反应时间不同扩孔的程度不同, 导致孔直径不同, 并且这种扩孔速率并不是均匀的. 再加上溶液温度对反应速率的影响, 要把握时间、温度与通孔、扩孔情况的规律比较困难. 对于超薄 PAA 膜来说, 也无法从直观上判断通孔的进展情况. 因此要提高通孔的成功率和孔径的重复性, 只能由经验来精确控制反应时间和溶液温度.

3.2. 硅纳米结构 SEM 测试结果

图 3 是刻蚀前带有 PAA 膜和刻蚀后已去 PAA 膜的硅表面的 SEM 观察结果和表面成分能谱分析结果.

从图 3(a), (b), (c) 可以看出, 刻蚀后的硅片表面形成形态均匀, 排列有序的纳米孔阵列结构, 孔直径约为 84 nm, 孔间距约为 110 nm, 与模板孔参数基本一致; 而孔深度可达到约 125 nm. 孔深度原理上可由刻蚀时间和刻蚀条件调整, 但如果模板孔道不够陡直, 会影响轰击粒子的方向性, 降低刻蚀速率, 改变刻蚀垂直方向上的各相异性, 同时有可能造成侧壁被刻蚀; 另外如果模板与衬底硅之间结合不够紧密, 等离子体横向扩散, 使空隙处整体被刻蚀, 从而影响孔的加深. 因此, 若要更精确地控制刻蚀深度, 除了要改善刻蚀条件, 还需要进一步研究模板制备工艺, 提高模板孔道的通透性、陡直性和模板与衬底硅之间结合的紧密度.

由图 3(d) 能谱分析可以看出, 刻蚀后模板去除得比较干净, 工艺中也没有引入过多的杂质, 硅结构

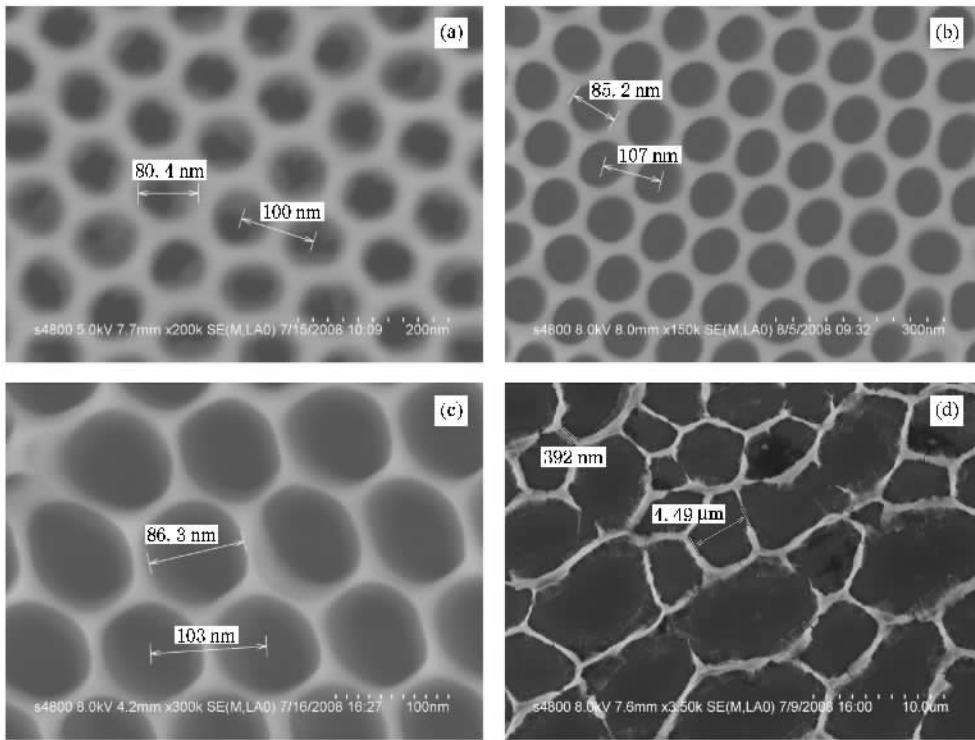


图 2 PAA 膜通孔不同时间后的 SEM 观察结果,磷酸溶液温度为 30℃ (a)15 min (b)17 min (c)20 min (d)30 min

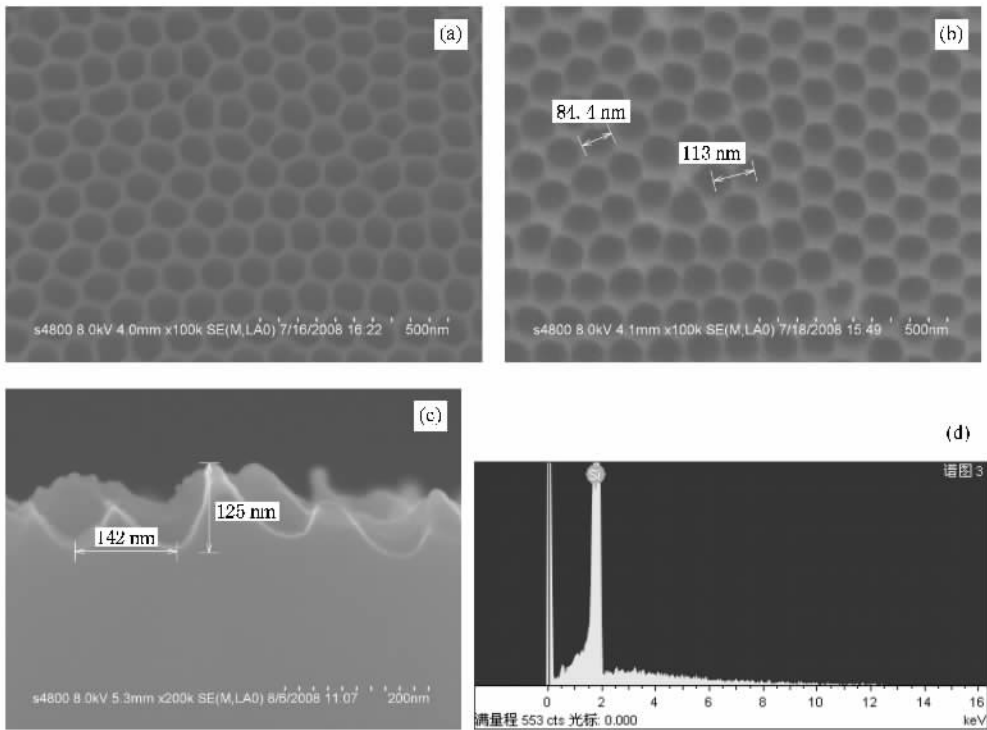


图 3 刻蚀前后硅表面 SEM 图和能谱分析图 (a)刻蚀前硅衬底上的已通孔的 PAA 膜表面 (b)刻蚀并去 PAA 膜后的硅片表面 (c)刻蚀并去 PAA 膜后的硅片剖面 (d)刻蚀并去 PAA 膜后的硅片表面成分能谱分析

成分单一.因此由图 3(a)–(d)可知,以多孔阳极氧化铝膜为模板进行干法刻蚀这一实验方法可以较高

质量地完成模板图形到衬底材料上的转移,实现纳米结构.

3.3. 硅纳米结构的 PL 谱结果及讨论

对几个刻蚀深度不同的纳米孔阵列结构进行室温(300 K)PL 测试,刻蚀深度分别约为 10 nm, 20 nm

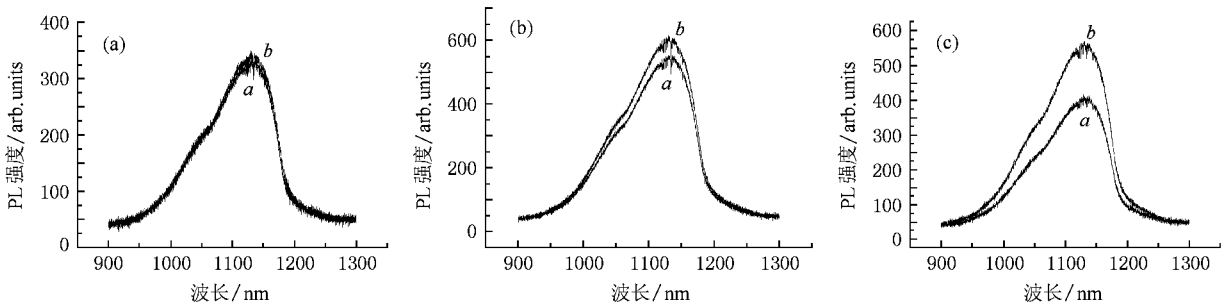


图 4 孔深度不同的几个硅纳米孔阵列结构的 PL 结果,孔深度依次约为 (a)10 nm (b)20 nm (c)100 nm(曲线 a, b 分别对应无图形和有图形区域)

对该样品表面进行了热氧化处理,热氧化温度 700 °C,时间 95 s,氧化厚度为 2 nm 左右.处理后在低温(80 K)下进行 PL 测试,结果如图 5 所示. a, b 谱线分别对应硅片表面无图形和有图形区域.热氧化使得硅表面作为非辐射复合中心的悬键被钝化,从而大大减小了非辐射复合概率,提高了辐射复合的竞争能力,增强了 PL 发光强度,使得发光峰位置更明确.由图可知该结构发光峰位置在 1127 nm 处,与单晶硅的带边发光波长(TO 声子峰)基本一致.因此可以认为该硅纳米孔阵列结构是基于 TO 声子辅助的硅带边发光过程,而其对硅发光的增强机理可能有以下几个因素:

1) 该孔结构能够多次反射入射光,使其方向随机化,从而增强了对激发光的吸收.

2) 由孔壁形成的骨架宽度不到 10 nm,这种尺寸的硅结构对载流子的空间局域能够接近量子尺寸,使电子和空穴波函数所对应的 k 值取值范围展宽,复合所需满足的声子选择定则部分弛豫,从而增强了辐射复合概率.

3) 刻蚀后孔壁表面晶格结构的破坏使带隙宽度减小,从而将电子和空穴吸引到孔壁表面,使孔壁表面的载流子浓度高,也一定程度上增强了辐射复合概率.

上述三个因素都可能影响了材料的发光性质,至于何者居主导地位,以及它们之间的相互影响等问题还有待进一步深入研究.

和 100 nm.为了进行对比,每一个片子分别测了有图形和无图形区域,室温测试结果如图 4 所示.可以看出,三组中有图形区域的 PL 强度都比无图形区域强,而且这种增强效果与刻蚀深度是相关的,刻蚀深度越深,图形区域的 PL 增强效果越强.

为了进一步研究该硅纳米孔结构的发光机制,

该结果初步显示了硅纳米结构具有独特的光致发光特性,对于增强硅的带边发光效率,实现硅基高效发光具有借鉴意义.

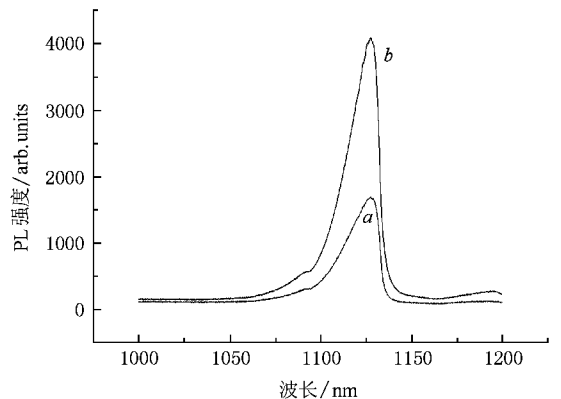


图 5 低温(80 K)下硅纳米结构 PL 测试结果(曲线 a, b 同图 4)

4. 结 论

用二次氧化方法制备出高度有序的超薄多孔阳极氧化铝膜,厚度在 500—1000 nm 范围内可调,孔径约为 80 nm,经二次氧化法获得分立、孔通透的 PAA 膜,并用倒贴技术置于硅衬底上,用 ICP 刻蚀技术实现了 PAA 膜到硅衬底上的图形转移,得到孔深 125 nm 的硅纳米孔阵列结构.针对超薄多孔氧化铝膜的特性,探讨了去铝基底、通孔等操作中影响图形转移质量的因素. SEM 结果表明此硅纳米结构表面

形貌很好, 仍然保持孔的高度有序性, 孔径与模板接近. PL 测试结果表明此结构能够增强硅的光致发光强度, 增强效果与结构参数, 即孔深度相关. 对该样品进行表面钝化后可以看到, 该结构的发光峰波长

与硅带边发光(TO 声子峰)波长是一致的, 从而实现了硅带边发光的增强. 对增强效果的物理机理进行了初步分析, 提出了几种可能因素, 有待下一步的实验来完善和验证.

- [1] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933
- [2] Brus L E , Trautman J K 1995 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **353** 313
- [3] Wang Q M 2002 *Progress in Physics* **22** 359 (in Chinese) [王启明 2002 物理学进展 **22** 359]
- [4] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [5] Pavese L , Negro L D , Mazzoleni C *et al* 2000 *Nature* **408** 440
- [6] Wilson W L , Szajowski P F , Brus L E 1993 *Science* **262** 1242
- [7] Qin G G , Jia Y Q 1993 *Solid State Commun* **86** 559
- [8] Xia Z Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6691 (in Chinese) [夏正月 2007 物理学报 **56** 6691]
- [9] Cloutier S G , Kossyrev P A , Xu J 2005 *Nature Materials* **4** 887
- [10] Diggle J W , Downie T C , Goulding C W 1969 *Chem. Rev.* **69** 365
- [11] Thompson G E 1997 *Thin Solid Film* **297** 192
- [12] Shoso Shingubara 2003 *Journal of Nanoparticle Research* **5** 17
- [13] Huang L Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6712 (in Chinese) [黄丽清 2007 物理学报 **56** 6712]

Silicon nanopore array structure using porous anodic alumina^{*}

Bai An-Qi[†] Hu Di Ding Wu-Chang Su Shao-Jian Hu Wei-Xuan Xue Chun-Lai

Fan Zhong-Chao Cheng Bu-Wen[‡] Yu Yu-De Wang Qi-Ming

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics , Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)

(Received 14 November 2008 ; revised manuscript received 22 December 2008)

Abstract

A free-standing , bidirectionally permeable and ultra-thin (500—1000 nm) porous anodic alumina membrane was fabricated using a two-step aluminium anodization process , which was then placed on top of a silicon film as an etching mask . The pattern was transferred to silicon using dry-etching technology , and the silicon nanopore array structure was formed . The factors which afflict the pattern transfer process are discussed . Observation of the nanopatterned sample under a scanning electron microscope shows that the structure obtained by this method is made up of uniform and highly ordered holes , which attains to 125 nm depth . The photoluminescence spectrum from the nanopatterned sample , the surface of which has been thermal-oxidized , shows that the luminescence is evidently enhanced , the mechanism of which is based on the normally weak TO phonon assisted bandgap light-emission process , and the physical reasons that underlie the enhancement have been analyzed . The PL results do show an attractive optical characteristic , which provides a promising pathway to achieve efficient light emission from silicon .

Keywords : porous anodic alumina mask , silicon nanopore array structure , pattern transfer

PACC : 7865H , 8160

^{*} Project supported by the Major State Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613404) , the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z415) , and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60676005) .

[†] E-mail : anqibai@semi.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail : cbw@red.semi.ac.cn