

电化学制备薄黑硅抗反射膜^{*}

刘光友 谭兴文 姚金才 王 振 熊祖洪[†]

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2007 年 3 月 15 日收到, 2007 年 5 月 19 日收到修改稿)

采用计算机控制电流密度按指数规律衰减对单晶硅进行电化学腐蚀, 得到了折射率随薄膜厚度连续均匀变化的抗反射膜, 即黑硅样品. 这种在制取上快速、经济和工艺非常简单的样品, 不仅在较宽波段范围内反射率小于 5% 且整个薄膜厚度不足 1 μm . 利用传输矩阵方法对黑硅样品的反射谱进行模拟, 得到了理论与实验符合较好的结果.

关键词: 多孔硅, 折射率, 抗反射膜, 黑硅

PACC: 7360F, 8160, 4225B

1. 引 言

作为一种半导体材料且在地球上含量十分丰富的硅, 有着非常广阔的用途. 除了用于熟知的二极管、三极管和集成电路以外, 还大量用作硅基太阳能电池^[1,2]和硅基光探测器^[3]等. 但由于硅的高折射率(尤其在可见光范围内^[4,5]), 其反射损失可达 40% 以上, 即硅基太阳能电池和光探测器表面对光的反射率较高, 从而降低了器件的实际效率. 文献中也报道了许多旨在降低反射损失而提高其效率的研究工作^[6-8]. 为制备所谓的黑硅(反射率很低的硅表面或硅基薄膜), 人们采用了许多的实验方法和技术, 如光刻技术、反应离子束刻蚀等^[9-11]. 然而, 所制备的黑硅还存在波段范围较窄, 或在近红外的范围内反射率不够低(仅减小到 60% 左右^[12])等不足之处. 也有研究小组采用飞秒脉冲激光的方法制备了微结构的硅表面, 其反射率虽减小到 10%, 但其工艺比较复杂, 成本也比较高昂^[13]. 采用电化学腐蚀法制备多孔硅(PS)薄膜不但工艺简单, 成本低廉, 而且其折射率能在较宽的范围内很好地由腐蚀条件所调节^[14,15]. 这就是采用电化学腐蚀法制备 PS 薄膜、多孔硅反射镜和多孔硅微腔等备受青睐的原

因之一. 在制备 PS 减反射膜(或低反射膜)时, 常采用的方法是制备四分之一波片的 PS 单层膜或多层膜系而形成抗反射膜^[16], 但也存在低反射率的波段不够宽的局限性. 最近, Ma 等人^[17]采用电化学腐蚀法制备了折射率呈梯度变化的多层 PS 结构, 其反射率在很大波段(可见光)范围内已达到 5% 以下, 这应该说是个较大的进展, 不过所制备的黑硅其厚度达到了 4.1 μm . 将这种抗反射薄膜用于太阳能电池和光探测器上, 则可能因抗反射膜自身厚度而增加了对光的吸收损失^[18], 从而降低了太阳能电池和光探测器的实际效率. 为得到较薄的抗反射膜, Striemer 等人^[19]制备了折射率连续变化的 PS 薄膜, 薄膜厚度仅 100 nm 左右, 但低反射率区(< 5%)较窄(从 450 nm 到 650 nm 约 200 nm 的范围), 在该波段以外的反射率仍较高.

我们在实验中控制电流密度按指数规律衰减对单晶硅进行电化学腐蚀, 制备了折射率连续均匀变化的黑硅样品. 利用 ARC Spectra Pro-275 光栅光谱仪测量样品的反射谱, 发现其反射率在很大的波段范围内(即可见光波段内: 400 nm—800 nm)不足 5%. 采用 DEKTAK 6M 台阶仪测量 PS 薄膜样品的厚度, 发现其薄膜厚度只有 852 nm, 这在一定程度上降低了黑硅自身吸收造成的不足.

^{*} 教育部科学技术研究重点项目(批准号: 105145), 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0772), 西南大学科技基金(批准号: SWNU2005030)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: zhixiong@swu.edu.cn

2. 设计

宽带抗反射膜的常见结构如图 1(a)所示,即各层的折射率随厚度增加呈台阶变化^[17,20],也就是从空气到衬底方向相邻两层的折射率增量相同,另外各层的厚度也相同.利用传输矩阵方法(TMM)^[21]对此结构的反射谱进行了模拟,其结果如图 2;其中图 2 曲线 *a* 是台阶数为 10 的反射谱模拟;*b* 是台阶数为 20 的反射谱模拟;*c* 是台阶数为 100 的反射谱模拟.图中结果所采用的计算参数是假设空气折射率为 1,单晶硅折射率(可见光范围内不同波长的折射率)采用 Kiessling 等人^[22]所报道的结果,与空气相

邻处的 PS 折射率为 1.5,与衬底单晶硅相邻处的 PS 折射率为 3,入射角为 0°.发现在相同的总膜层厚度和一定折射率变化范围内(与衬底相邻 PS 层折射率和与空气相邻 PS 层折射率之差),台阶越多,光谱越平滑,反射率也越低.当台阶足够多,则可看作折射率随薄膜厚度连续均匀变化,即从空气到衬底方向,折射率 n 对 PS 薄膜厚度 Z 的变化率恒定,也就是 $\Delta n \propto \Delta Z$.折射率连续均匀变化的抗反射膜,能进一步提高光谱的性能,如降低其反射率,和使其反射谱的包络线更趋平滑(从图 2 曲线 *c* 可看出).折射率连续均匀变化的抗反射膜其设计结构如图 1(b),即从空气至衬底(单晶硅)方向(PS)折射率随薄膜厚度连续均匀增加.

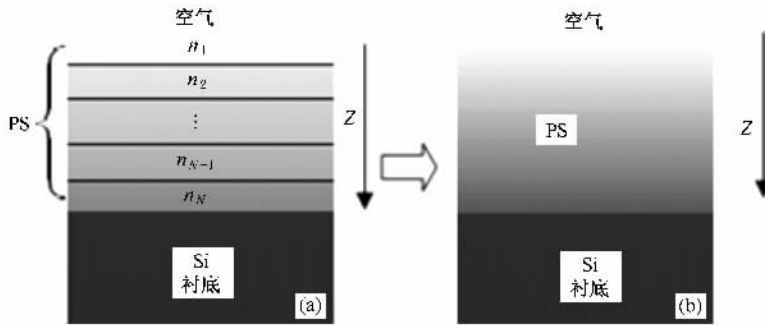


图 1 黑硅结构图 (a)为折射率呈台阶变化的黑硅结构图 (b)为折射率连续均匀变化的黑硅结构图,其中颜色的深浅表示折射率的大小

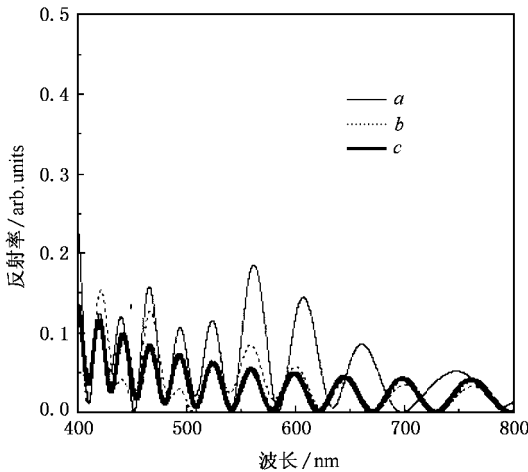


图 2 相同总膜厚和相同折射率变化下不同台阶数的反射谱光谱模拟(曲线 *a* 为台阶数 10 的反射谱模拟;*b* 为台阶数 20 的反射谱模拟;*c* 为台阶数 100 的反射谱模拟)

折射率随厚度连续均匀变化的抗反射膜在实现上比台阶结构的抗反射膜更容易.当对单晶硅进行电化学腐蚀时,只要在其他腐蚀条件一定的情况下,

电流密度按一定的规律连续变化即可实现.在一定的电流密度范围内,PS 的生长速率 $r \propto j^{1/4}$ (电流密度),所以经一微小时间 Δt 后生长的 PS 厚度 $\Delta Z \propto j \Delta t$;又因 PS 孔隙率 $P \propto j^{2/3}$,且 PS 可看作折射率主要由其孔隙率决定的有效介质^[24],再根据 Bruggeman 近似^[25,26]可知折射率变化 $\Delta n \propto -\Delta P$ (如图 3),所以 $\Delta n \propto -\Delta j$.为满足 $\Delta n \propto \Delta Z$,则腐蚀电流密度 j 随时间 t 的衰减规律应满足 $j = j_0 e^{-\beta t}$,其中 j_0 是所设置的初始电流密度, β 为衰减系数, β 取值可通过实验得出(我们在大量的尝试实验中已得出 β 取 0.01 较合适).

3. 实验

3.1. 样品制备

采用计算机控制的电化学腐蚀法制备黑硅样品.所用基片为单面抛光的 p^+ 型单晶硅片,晶向 [100],电阻率 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$.硅片经严格清洗后,在非

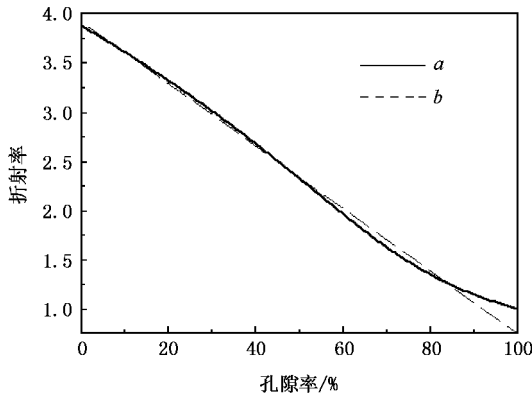


图3 多孔硅孔隙率与折射率的关系(曲线 *a* 为多孔硅孔隙率与折射率的实际关系曲线; *b* 为多孔硅孔隙率与折射率的拟合直线)

抛光面蒸铝,在氮气环境下 480°C 退火 30 min,形成良好的欧姆接触.用氢氟酸(40%)、无水乙醇(99.7%)、去离子水的体积比为 1:1:2 的混合液作电解液.电流密度 j 按规律 $j = j_0 e^{-\beta t}$ 从 48 mA/cm^2 衰减到 0.1 mA/cm^2 ,其中 j_0 为初始电流密度, β 为衰减系数(实验中取值为 0.01), t 为腐蚀时间;该腐蚀电流密度由计算机控制 Keithley2400 精密电源提供,驱动程序采用 LabVIEW 编写.腐蚀完毕后用去离子水反复清洗样品,用氮气枪吹干.

3.2. 光谱测量

采用一套 ARC Spectra Pro-275 光栅光谱仪测量黑硅样品的反射谱,即让白光光源通过光阑后再聚焦照射在黑硅样品上(入射角为 15°),该反射光经过单色仪分光和光电倍增管转换成相应的电信号后,经锁相放大器放大,由计算机记录数据;在保证光路和光源功率等条件不变的情况下,以相同的方法测得商业用参考 Al 镜的数据(即只在样品架上把样品换成 Al 镜),然后把前后测得的数据相除就可得到样品的反射谱.

3.3. 厚度测量

样品厚度的测量是用手术刀片在样品上刻划一台阶(由于单晶硅的硬度较大,而在其上所形成的 PS 硬度较小,所以在适当的力作用下所划出的台阶高度就是 PS 薄膜厚度),将样品放在 DEKTAK 6M 台阶仪样品台上进行测量.其中针的粗细选为 $2.5 \mu\text{m}$,用 1 mg 力.对样品进行多次测量结果为 851 nm , 863 nm , 842 nm .平均结果为 852 nm .

4. 结果与讨论

采用上述制样条件得到的黑硅样品其反射谱如图 4 所示,图 4 曲线 *a* 是单晶硅抛光表面的反射谱,图 4 曲线 *b* 是黑硅样品的反射谱.由图可以看出:采用电化腐蚀法制备的折射率随薄膜厚度连续均匀变化的黑硅样品,其反射率远小于单晶硅抛光表面的反射率,在 400 nm 到 800 nm 的范围内,黑硅的反射率小于 5%,而单晶硅的反射率在 40% 到 70% 的范围内.事实上,折射率连续均匀变化的抗反射膜可看作是台阶层数足够多的折射率为台阶变化的抗反射膜,相邻层的光程足够小,反射光的相位恒不相同,从而形成光的干涉相消^[19],所以反射率会比单晶硅低得多.但实际上折射率从空气至衬底不会形成理想的连续均匀变化,这是因为电化学腐蚀法所形成的 PS 最低折射率不可能低到和空气相同的折射率(孔隙率为 100%),最高折射率不可能达到和衬底单晶硅相同的折射率(孔隙率为 0),PS 折射率只局限在一定的范围内,这就使制备的黑硅 PS 层在两侧分别形成台阶,尤其是在近紫光附近台阶更大,从而使所制备的黑硅反射率不可能降到 0 附近.但 Striemer 等人^[19]认为:虽然已有很多报道表明 PS 孔隙率的最大范围约在 40%—75% 之间,但那些报道是厚 ($> 1 \mu\text{m}$)且均匀的 PS 薄膜,而不适用于薄 ($< 1 \mu\text{m}$)且非均匀的 PS 薄膜. Striemer 等人发现对 PS 进行动态腐蚀(腐蚀电流密度等随时间不断变化),孔隙率可在 33%—94% 之间,并认为其原因是腐蚀界面微小的波动所致.这表明采用动态腐蚀可增加折射率范围,降低两侧折射率的台阶高度,从而降低反射率.

在实验中已反复调节电流密度,使最大电流密度在抛光电流密度附近,最小电流密度在 0 mA/cm^2 附近(0.1 mA/cm^2),所以能得到较大范围的孔隙率;因此,可以近似采用 Striemer 等人^[19]的数据进行模拟,其中衬底单晶硅的折射率仍采用 Kiessling 等人^[22]所报道的结果,入射角采用与实验相同的入射角.结果如图 5 曲线 *b*,图 5 曲线 *a* 是黑硅样品的实际反射谱.对比图 5 曲线 *a* 和 *b*,两谱的平均反射率基本相同(约 5% 左右).图 5 曲线 *b* 出现明显的振荡,这归因于图 5 曲线 *b* 是在折射率绝对连续均匀变化的理想状态下的模拟,而图 5 曲线 *a* 是实际样品的反射谱.造成这种差别的可能原因为:首先,

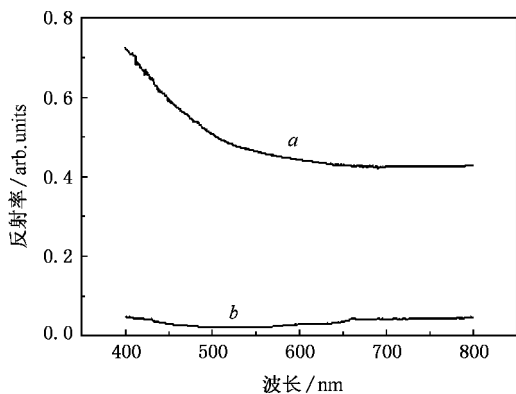


图4 单晶硅和黑硅样品的反射谱(曲线 *a* 为单晶硅抛光表面的反射谱; *b* 为黑硅样品的反射谱)

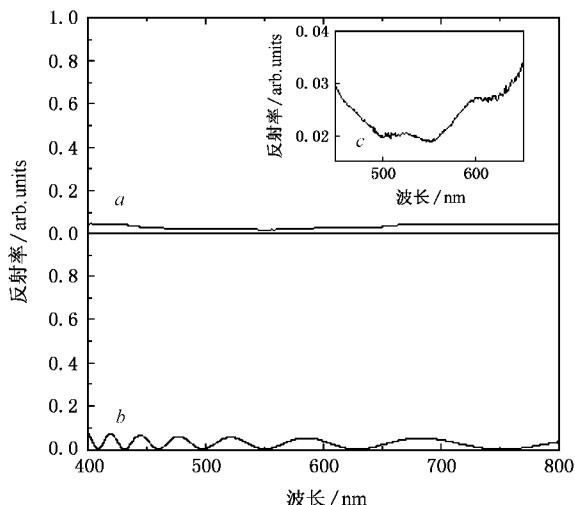


图5 测量与模拟光谱图(曲线 *a* 为实际测量光谱图; *b* 为模拟光谱图)

实际腐蚀时会产生各种波动(电流密度、HF 浓度等),PS 在同一纵向方向上折射率并非完全连续均匀变化;其次,对于实际入射光束并非为“光线”,反射光谱实际上是在光斑面积上的平均反射光谱,在这一小面积上(约为 0.1 mm^2)各点的实际反射谱并非“同步”。这种不同步是在实际电化学腐蚀时,由于各种的波动使同一截面的折射率不完全相同造成的。从对样品的厚度测量中也可看到不同点的纵深度虽然基本相同,但也存在一定的波动(约 10 nm 的波动范围)。所有这些因素造成了样品的实际反射光谱不会出现明显的振荡。图 5 中的插图(即图 5 曲线 *c*)是样品实际反射谱在 450 nm — 650 nm 范围内的放大图,从中可以看到光谱具有一定的无规则性,这基本上印证了前面的解释。对比图 5 曲线 *a* 和 *b*,图 5 曲线 *b* 中反射谱的包络线随波长的增加有一定的降低趋势,这也和图 2 曲线 *c* 类似,其原因是单晶硅的折射率(可见光范围内)随波长减小而增大的缘故,图 4 曲线 *a* 也直接表明了单晶硅折射率随波长的减小而增加。但图 5 曲线 *a* 中的反射率曲线在黄、绿光附近反射率较低,其两侧却较高。这也许除上述原因外,还由于 PS 的折射率随波长变化不如单晶硅的折射率随波长变化明显,以及采用的白光光源其光强与波长的分布关系,在红光与紫光附近噪声较大的缘故。

很显然,在 HF 酸浓度和硅片电阻率一定的条件下,根据前面的腐蚀电流密度的变化关系($j = j_0 e^{-\beta}$)可知,黑硅样品的反射谱主要由电流衰减系数 β 决定(因为初始电流密度已调节在文中所采用硅片的抛光电流密度附近)。经过尝试实验确定 β 为 0.01 时,得到的实验结果与理论模拟的较符合;否则,实验与理论结果将有一定的差别。目前,对采用线性近似来代替 Bruggeman 公式的非线性,对 β 的取值,以及环境温度等对实验的影响仍在探索之中。此外从理论上也证明:PS 两侧折射率的台阶高度也影响反射率,所以扩大 PS 的孔隙率变化范围将进一步降低黑硅的反射率。

5. 结 论

控制电流密度按指数规律衰减对单晶硅进行电化学腐蚀,易得到从空气到衬底方向折射率随薄膜厚度连续均匀增加的抗反射膜。所得抗反射膜在很大波段(可见光)范围其反射率不到 5% ,薄膜的厚度只有 852 nm 。这较大程度上降低了薄膜反射损失和薄膜自身吸收损失。这种宽带薄黑硅在提高光电器件的敏感性和转化效率上将有较大的应用前景。



- [1] Hao H Y , Kong G L , Zeng X B , Xu Y , Diao H W , Liao X B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3327 (in Chinese) [郝会颖、孔光临、曾湘波、许 颖、刁宏伟、廖显伯 2005 物理学报 **54** 3327]
- [2] Hu Z H , Liao X B , Liu Z M , Xia C F , Chen T J 2003 *Chin. Phys.* **12** 112
- [3] Yu L Z , Wie C R 1993 *Sensors and Actuators A : Physical* **39** 253
- [4] Lee C , Koker L , Kolasinski K W 2000 *Appl. Phys. A* **71** 77
- [5] Wilson T , Tan J B 1995 *Journal of Microscopy* **182** 61
- [6] Raguin D H , Morris G M 1993 *Appl. Opt.* **32** 1154
- [7] Bright V M , Kolesar E S , Sowders D M 1997 *Opt. Eng.* (Bellingham) **36** 1088
- [8] Zhao J , Wang A , Green M , Ferrzza 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1991
- [9] Tabiryani N V , Nersisyan S R , Warengem M 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1
- [10] Path P , Wileke G , Bucher E , Szlufcic J , Muri R M , Declercq K , Nijs J , Mertens R 1994 *Proceedings of the 24th IEEE Photovoltaic Specialist onference* (Hawaii) 1347
- [11] Jansen H , Boer M de , Burger J , Legtenberg R , Elwenspoek W 1995 *Microelectron. Eng.* **27** 475
- [12] Hadonas K , Kirsch S , Carl A , Acet M , Wassermann E F 2000 *Nanotechnology* **11** 161
- [13] Her T H , Finlay R J , Wu C , Deliwala S , Mazur E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [14] John G C , Singh V A 1995 *Physics Reports* **263** 93
- [15] Liu X B , Shi X H , Liao T C , Ren P , Liu Y , Liu Y , Xiong Z H , Ding X M , Hou X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 416 (in Chinese) [刘小兵、史向华、廖太长、任 鹏、柳 柳 毅、熊祖洪、丁训民、侯晓远 2005 物理学报 **54** 416]
- [16] Strehlke S , Bastide S , Guillet J 2000 *Mater. Sci. Eng.* **69** 81
- [17] Ma L L , Zhou Y C , Jiang N , Lu X , Shao J , Lu W , Ge J , Ding X M , Hou X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171907
- [18] Kordás K , Beke S , Pap A 2004 *Optical Materials* **25** 257
- [19] Striemer C C , Fauchet P M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2980
- [20] Ghosh A , Bandyopadhyay P K 2005 *Infrared Physics & Technology* **46** 408
- [21] Born M 2005 *Principles of Optics* (Beijing : Publishing House of Electronics Industry) (in Chinese) [坡恩 2005 光学原理 (北京 : 电子工业出版社) 45]
- [22] Kiessling V , Tamm L K 2003 *Biophysical Journal* **84** 408
- [23] Fröhnhoff St , Berger M G , Thönissen M 1995 *Thin Solid Films* **255** 59
- [24] Pap A E , Kordás K , Vähäkangas J 2006 *Optical Materials* **28** 506
- [25] Theiß W 1994 *Adv. Solid State Phys.* **33** 149
- [26] Chen L Y , Hou X Y , Huang D M , Zhang F L , Feng X W , Yang M , Su Y , Qian Y H , Wang X 1994 *Acta. Phys. Sin.* (Overseas Edition) **3** 595

“ Black silicon ” antireflection thin film prepared by electrochemical etching *

Liu Guang-You Tan Xing-Wen Yao Jin-Cai Wang Zhen Xiong Zu-Hong[†]

(School of Physical Science and Technology , Southwest University , Chongqing 400715 , China)

(Received 19 March 2007 ; revised manuscript received 19 May 2007)

Abstract

Solar cells and optical detection devices are often covered with antireflective surfaces to enhance their performance. An economical , fast , and easily operational electrochemical etching technique has been developed to realize a continuous uniform variation in the refractive index of porous silicon layer as a function of the etching depth. By using this technique a black silicon sample was fabricated , which has a reflectance below 5% over a broad band and a thickness below 1 μm . The depression mechanism of the optical reflectance is analyzed by simulating the structure with the transfer matrix method. The simulated results give a good agreement with the experimental measurements.

Keywords : porous silicon , refractive index , antireflection coating , black silicon

PACC : 7360H , 8160 , 4225B

* Project supported by the Key Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 105145) , the Program for New Century Excellent Talents in University of Chinese Ministry of Education (Grant No. NCET-05-0772) , and the Science and Technology Fund of Southwest University (Grant No. SWNU2005030) .

[†] Corresponding author . E-mail : zhixiong@swu.edu.cn