

Synthesis and Characterization of S-Doped Black Silicon

Bang-wu Liu, Jie Liu, Chao-bo Li, Yang Xia, Ming-gang Wang, Wen-dong Wang

Key Laboratory of Microelectronics Devices & Integrated Technology,
Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China
Email: liubangwu@ime.ac.cn

Abstract: We present a new method to prepare the black silicon by plasma immersion ion implantation with low price and high efficiency. The black silicon was characterized by scanning electron microscopy (SEM), auger electron spectroscopy (AES) and UV-VIS-NIR spectrophotometer. SEM results showed that the black silicon appeared porous structure. The formation mechanism of porous black silicon by plasma immersion ion implantation has been discussed by AES results. AES results showed that there were about 0.5 at.% sulfur in the silicon lattice. The average reflectance of black silicon was below 8% in the visible region.

Keywords: plasma immersion ion implantation; black silicon; microstructure; reflectance

硫掺杂黑硅制备和表征

刘邦武, 刘杰, 李超波, 夏洋, 汪明刚, 王文东

中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室, 北京, 中国, 100029
Email: liubangwu@ime.ac.cn

摘要: 利用等离子体浸没离子注入技术制备了硫掺杂黑硅。利用 SEM、AES 和分光光度计分别对黑硅的形貌、结构和反射率进行了测试和分析, 结果表明黑硅呈现多孔组织, 黑硅中的硫掺杂量为 0.5%, 在可见光波段黑硅的反射率小于 8%。并且, 根据 AES 的结果, 讨论了等离子体浸没离子注入黑硅多孔组织的形成机理, 是刻蚀作用的结果。

关键词: 等离子体浸没离子注入; 黑硅; 组织; 反射率

1 引言

1997 年, 哈佛大学 Mazur 教授研究组在飞秒激光与物质相互作用研究的过程中, 发现利用飞秒激光在一定气体环境下照射硅片可在硅表面激光辐照区产生微米量级的尖峰结构^[1]。至 1999 年, 他们发展了这种微观构造硅表面的新技术——利用飞秒激光在一定气体环境下刻蚀硅, 制备出具有一定刻蚀面积的新材料, 原本是灰色有光泽的硅表面在刻蚀过的地方肉眼看去完全变成了黑色, 因而这种新的硅材料也被称为“黑硅”。黑硅对光极其敏感, 与传统硅晶片制作的感测器相比, 黑硅晶片对光的敏感度可提升 100 到 500 倍。此外, 黑硅能吸收的可见光比一般的硅片多一倍, 对红外线也具有探测能力, 而这一点是普通硅探测器做不到的。因此, 黑硅将对超灵敏传感器、光伏电池等技术产生深远的影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50725416); 中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室课题基金 (O9YS01K001)

响。Mazur 等人^[2]利用飞秒激光方法制备了黑硅材料, 并进行了非平衡硫掺杂, 太阳能电池的转换效率为 8.8%~13.9%。然而, 利用飞秒激光制备黑硅生产效率低, 成本也比较高昂。等离子体浸没注入技术是一种非视线的表面改性新技术, 具有“全方位、高剂量”等优点, 在半导体和微电子加工技术方面有独特的优势, 正在成为推进半导体与微电子技术发展的新一代技术。本文利用等离子体浸没离子注入技术制备黑硅材料, 工艺简单, 价格低廉, 有望用于大规模太阳能电池的生产。

2 试验

2.1 黑硅的制备

基片采用 p 型单晶硅片, <100>晶向, 电阻率为 8~12Ωcm, 纯度为 5N, 厚度为 505~545μm。首先利用稀释的 HF 对基片浸泡 10 秒, 去除基片表面的污染和损伤, 然后用去离子水对基片进行清洗, 氮气吹干。

最后对基片进行等离子体浸没离子注入，注入设备为中科院微电子研究所研制的等离子体浸没离子注入机，工艺气体为 SF₆，注入工艺参数见表 1。

Table 1. Parameters of plasma immersion ion implantation
表 1. 等离子体浸没离子注入工艺参数

压强 Pa	功率 W	脉宽 us	注入偏压 V	注入时间 min
0.7	780	30	-1500	30

2.2 样品性能及表征

黑硅形貌的分析用剑桥 S-360 型扫描电子显微镜。采用日本 ULVAC-PHI 公司生产 PHI-700 型纳米扫描俄歇系统，测定了注入离子沿基体深度的分布曲线和样品表面的全元素的俄歇能谱 (AES)，实验条件为：采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器，电子枪高压为 5KV，能量分辨率为 1%。入射角为 30°，分析室真空度优于为 3.9×10⁻⁹ Torr。溅射离子选用 Ar⁺，溅射标样标样为为热氧化 SiO₂/Si，溅射速率为 36nm/min。利用带有积分球的 Cary-5000 紫外-可见光-近红外分光光度计测试黑硅的反射率，测试范围为 250~2500nm。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌表征及其机理分析

从宏观看，等离子体浸没离子注入制备的黑硅表面呈现均匀的黑色。图 1 为黑硅表面的显微组织，可以看出，黑硅表面呈现多孔组织，孔的平均直径约为 300nm，平均深度约为 2μm。

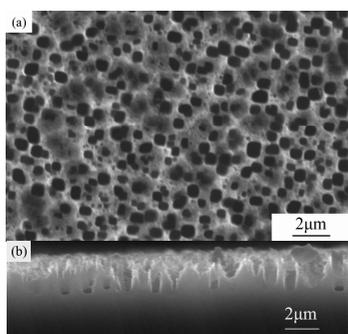


Figure 1. The microstructure of the black silicon
 (a) surface (b) cross section
图 1. 黑硅的显微组织 (a) 表面; (b) 断面

图 2 为通过 AES 分析测得各元素随溅射时间的表面浓度分布情况。从图 2 可以看出，O 元素为硅表面吸附的氧，F 原子浓度呈现梯度分布，逐渐降低，通过溅射时间和速率计算，F 的深度 56nm，而 S 原子浓度基本保持不变，平均原子浓度为 0.5%。

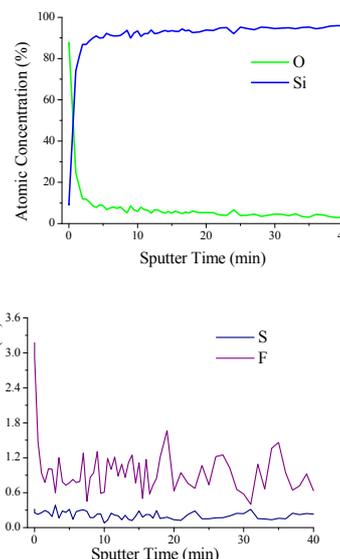


Figure 2. The AES depth profiles of the black silicon
图 2. 黑硅中各元素随溅射时间的变化

等离子体浸没离子注入制备多孔组织的黑硅机理如图 3 所示，SF₆ 等离子体主要包含 SF_x* (x≤5) 和 F* 活性基团等，施加负的偏压，SF_x* 被注入进入 Si 基体中，SF_x* 与 Si 发生反应生成气态的 SiF₄，从 Si 中逸出，从而产生刻蚀效果，形成了黑硅的多孔结构。

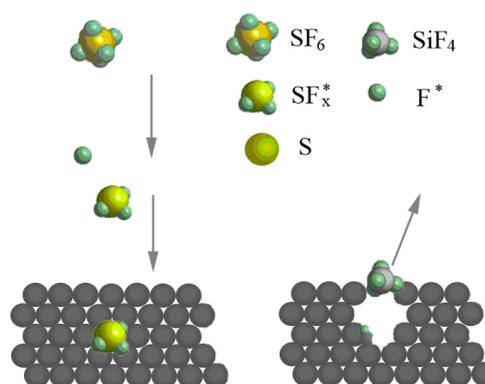


Figure 3. The mechanism of porous black silicon by plasma immersion ion implantation
图 3. 等离子体浸没离子注入形成多孔黑硅机理

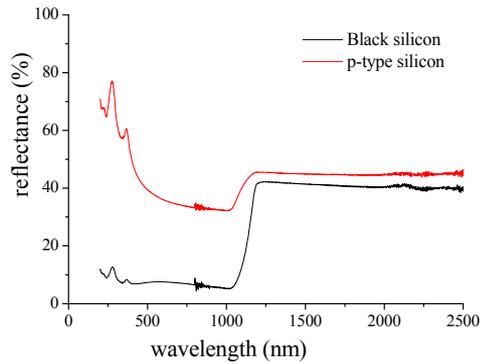


Figure 4. The reflectance spectra of black silicon

图 4. 黑硅的反射光谱

4 结论

利用等离子体浸没离子注入技术制备了黑硅材

料，扫描电镜结果表明黑硅呈现多孔组织，孔的直径和深度分别为 300nm 和 2 μ m。AES 结果表明，黑硅中的硫掺杂量为 0.5%。黑硅多孔组织的形成机理为 SF_6 等离子体对硅刻蚀和钝化的双重作用。在可见光波段，黑硅的反射率小于 8%，红外波段黑硅的反射率也有降低，这是由硫掺杂和缺陷引起的。

5 致谢

感谢王宽诚教育基金会对本文章作者的资助。

References (参考文献)

- [1] T H Her, R J Finlay, C Wu, et al. [J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73 : 1673.
- [2] M A Sheehy, B R Tull, C M Friend, E Mazur. [J]. Mat. Sci. Eng. B, 2007, 137: 289.
- [3] Y Mo, Bazant M Z, Kaxiras E. [J]. Phys. Rev. B, 2004, 70 : 205210.