

·光电器件与材料·

阳极氧化条件对多孔硅性质的影响

崔丹丹, 端木庆铎, 王国政, 杨继凯, 王云龙

(长春理工大学 理学院, 长春 130000)

摘要: 基于硅的电化学腐蚀机理, 通过电化学阳极氧化法制备多孔硅结构, 用扩散限制模型和Si的氧化原理来探究阳极氧化条件对多孔硅性质的影响。首先, 研究HF对多孔硅孔隙率和刻蚀速率以及腐蚀界面的粗糙度的影响, 然后研究了在不同电流密度时多孔硅的刻蚀特性。结果表明, 在HF(49 wt.%)与乙醇的体积比为2:3的电解液中刻蚀多孔硅时, 随电流密度的增大, 多孔硅结构的孔隙度及刻蚀速率均逐渐增大; 在电流密度为55 mA/cm²时, 刻蚀速率随电解液中HF体积含量的增大而增大, 多孔硅的孔隙度随HF体积含量的增大而减小; 多孔硅-硅的界面粗糙度随电流密度和HF体积含量的增大而增大, 在HF与乙醇的体积比高于3:2时多孔硅-硅的界面粗糙度很大, 而且多孔硅膜层发生龟裂现象, 这将严重影响多孔硅光学器件的发光质量。

关键词: 电化学; 多孔硅; 孔隙度; 刻蚀速率; 粗糙度

中图分类号: TN303

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2015)-05-0026-04

Influence of Anodization Conditions on Property of Porous Silicon

CUI Dan-dan, DUANMU Qing-duo, WANG Guo-zheng, YANG Ji-kai, WANG Yun-long

(School of science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130000, China)

Abstract: Based on the theory of silicon electrochemical etching, porous silicon (PS) structure is prepared through electrochemical anodization method. The diffusion limited model and Si oxidation principle are used to discuss the influence of anodization conditions on PS properties. Firstly, the influence of HF on PS porosity, etching rate and corrosion interface roughness is researched. And then, the etching characteristics of PS at different current density are researched. The results show that when PS is prepared in the 2:3 mixture (by volume) of HF (49 wt.%) and ethanol etching solution, with the increasing of current density, porosity and etching rate increase gradually. In constant current density of 55 mA/cm², the etching rate increases with the increasing of HF volume content, while the porosity of PS decreases. PS-Si interface roughness increases with the increasing of current density and HF volume content. It has a high interface roughness and cause a crack layer of porous silicon structure when mixture (by volume) of HF and ethanol is over 3:2, the light-emitting quality of porous silicon optics will be influenced seriously.

Key words: electrochemical; porous silicon (PS); porosity; etching rate; surface roughness

目前已有多种关于多孔硅的制备方法, 但不同的制备方法与制备条件对多孔硅的结构、性能有很大的影响, 所以研究不同制备方法的优缺点就显得尤为重要。国内外出现的制备多孔硅的方法有多种^[1-3], 但总体可归纳为电化学阳极氧化法、光化学腐

蚀法、刻蚀法和水热腐蚀法。化学腐蚀法制备的多孔硅, 厚度有限、均匀性差、重复性不好、所需时间长、多孔硅层难以辨认且发光效率不高。光化学腐蚀法实际是一个光照条件下的微区电化学过程, 光照强度、溶液浓度、基体硅的掺杂浓度等将影响反

收稿日期: 2015-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(61107027)

作者简介: 崔丹丹(1988-), 女, 吉林长春人, 硕士, 主要从事光电子学与光电子技术的研究; 端木庆铎(1956-), 男, 吉林长春人, 教授, 博士研究生导师, 主要从事光电成像器件与系统、光电子材料与器件等方面的研究。

应速率和多孔硅层质量。水热腐蚀法是在高压水热釜中进行,但制备的多孔硅表层钝化质量较差,发光强度低。而电化学阳极氧化法,通过电化学工作站,采用恒电位或恒电流模式,通过调节电解液成分,控制电流密度以及腐蚀时间等参数,可以制备出各种不同的孔隙率和厚度的多孔硅层,其实验参数易于控制,重复性较好。电化学阳极氧化法是形成多孔硅结构最基础、最有效的技术,与其他方法相比,电化学刻蚀法具有无可比拟的优势,比如用电化学法形成的多孔硅具有孔径小(最小可达几个纳米)、孔分布较规则、多孔层深度较大且可根据需要控制方便的优点。因此,利用硅的电化学刻蚀工艺制备多孔硅是一种操作方便、直接可行的制备方法^[4-5]。

电化学阳极氧化法制备多孔硅光学结构时,阳极氧化条件对多孔硅的孔隙度、刻蚀速率及多孔硅-硅的界面粗糙度有很大的影响^[6]。孔隙度和刻蚀速率直接影响多孔硅光学器件的光谱性质,当需要获取光学器件的透射或反射光谱时,由于层与层之间的界面粗糙度将会被并入到计算多层结构的反射/透射率,所以必须考虑从一层到另一层的轮廓界面的相互关系。由于多孔硅制造的性质、层与层之间的粗糙度有一定的相关度,然而层间的折射率对比度将比层和衬底之间小,所以多孔硅-硅衬底界面处粗糙度对反射/透射率影响更大^[7],这对于层与层之间折射率对比度非常小的梳状结构更加如此。当光学结构中掺入简单和相对小的差异时,完全不相关的界面粗糙度/散射不一致性将被并入计算,这会使光在传输过程中发生很严重的损失,所以考虑不同阳极条件下的多孔硅-硅界面的表面粗糙度至关重要。

影响多孔硅性质(如厚度、孔隙率、孔径和粗糙度等)的因素有:样品掺杂浓度、晶向、样品的电阻率、刻蚀电流密度、HF浓度和溶剂组成等^[8]。文中在含有不同质量浓度HF的电解液中,用不同的电流密度对硅片进行电化学刻蚀,研究HF浓度及电流密度对多孔硅性质的影响。

1 实验

1.1 多孔硅结构的制备

实验选用电阻率为0.011~0.012 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的P型

(100)单晶硅片,厚度为470 μm 。实验前先对硅片进行标准清洗,然后在HF(49 wt.%)和乙醇体积比为2:3的电解液中,在刻蚀电流密度分别为5、35、55、75和100 mA/cm^2 条件下进行电化学刻蚀,刻蚀时间为20 min,用来研究电流密度对多孔硅性质的影响;在6种不同HF体积分数的电解液中用55 mA/cm^2 的电流密度对硅片进行刻蚀,用以研究氧化剂比例对多孔硅性质的影响。对刻蚀后的多孔硅结构用乙醇浸泡10 min后氮气吹干。

1.2 重量法计算孔隙率

刻蚀前样品的质量为 m_1 ,刻蚀后质量为 m_2 ,用氢氧化钾和乙醇溶液浸泡多孔硅层对结构释放后的质量为 m_3 。孔隙度的计算方程为:Porosity = $(m_1 - m_2) / (m_1 - m_3)$ 。

1.3 刻蚀速率的计算

用XP-1型台阶仪测出结构释放后多孔硅的刻蚀深度 h ,刻蚀时间为 t 。利用公式 $v=h/t$ 计算出刻蚀速率。

1.4 粗糙度的计算及测量

粗糙度可以通过触针轮廓法、白光干涉或光学散射(漫反射和镜面反射)等方法进行测量。文中粗糙度是基于界面高度函数 $H(x,y)$ 来研究的^[9],假设 X 、 Y 平面平行于样品表面,则界面高度函数 $H(x,y)$ 描述了一个凹凸不平的界面与完全平坦的表面的偏差。对于界面高度函数的粗糙度它的效果更直接,所以定义一个界面高度的平均值。假设界面高度函数是各向同性的,所以可以在同一个方向上找到平均值 a ,在扫描长度为 L 时,它可以通过式(1)给出

$$a = \frac{1}{L} \int_0^L h(x) dx \quad (1)$$

用高度函数的平方(RMS)值的均方根表征粗糙度 σ ,由式(2)给出

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (h(x) - a)^2 dx} \quad (2)$$

用XP-1型台阶仪测出结构释放后的PS-Si界面高度曲线,利用式(1)和式(2)对PS-Si界面高度测量结果进行计算,计算出界面平均高度及粗糙度的精确值,用原子力显微镜测出腐蚀界面的粗糙度。

2 结果分析与讨论

2.1 电流密度对孔隙率、刻蚀速率及多孔硅-硅界面粗糙度的影响分析

2.1.1 电流密度对孔隙度、刻蚀速率影响分析

图1为在HF和乙醇体积比为2:3的电解液中用不同电流密度刻蚀的多孔硅结构的孔隙率及刻蚀速率图。从孔隙度和刻蚀速率随电流密度的变化曲线可以看出,随着电流密度的增加,刻蚀速率逐渐增加,但增加率逐渐减小;当电流密度小于 100 mA/cm^2 时,孔隙率随着电流密度的增加而增大,但是当电流密度超过 100 mA/cm^2 时,孔隙率的增加速率随电流密度的升高而降低,当电流密度足够大时,多孔结构发生电化学抛光。这种趋势可以用多孔硅形成机理的扩散限制模型^[9-10]来解释。多孔硅的形成是由于空穴通过扩散运动到达硅表面并与表面硅原子发生氧化反应形成孔,因为空穴的扩散运动是随机的,而界面凹陷处获取空穴的几率最大,所以孔底优先生长。在HF含量一定的情况下,电解质溶液中提供的 H^+ 和 F^- 的含量一定,随电流密度的增大,空穴移动到孔底的数量也随之增大,提高了硅的溶解效率,所以腐蚀速率随电流密度的增大而增大,大的空穴移动数量可以使硅的表面有更多的点可以溶解形成孔,从而使硅的孔隙率增大。当电流密度增加到一定值后,由于反应物的消耗使电解液中 H^+ 和 F^- 的含量的限制,硅的溶解减慢直至达到一个“饱和值”,因此继续提高电流密度并不能有效的提高孔隙率及刻蚀速率。

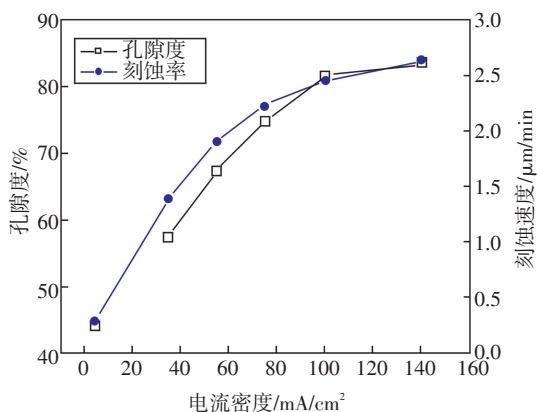


图1 不同电流密度时的孔隙度与刻蚀速率曲线

2.1.2 电流密度对多孔硅-硅界面粗糙度的影响分析

图2为在HF(49 wt.%)和乙醇体积比为2:3的电解液中用不同电流密度刻蚀硅时,硅-多孔硅界面高度变化曲线。表1为利用式(1)和式(2)对图2中PS-Si界面高度测量结果进行计算得到的平均界面高度及粗糙度的精确值。图3为原子力显微镜测得的多孔硅-硅界面表面形貌图。从图2可以看出,随着电流密度的增加,多孔硅-硅的界面高度曲线越来越粗糙,同时平滑度逐渐减小。从表1中可以看出,电流密度越大,计算出来的平均界面高度和表面粗糙度越大,这与图2的结果比较吻合,说明电流密度越大,表面粗糙度越大。从图3可以看出,随电流密度的增大,界面处表面粗糙度也越来越大。

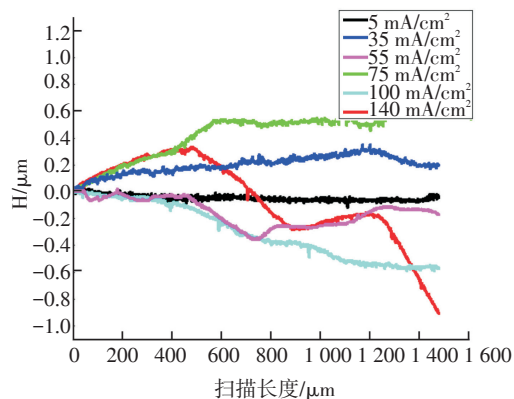


图2 表面轮廓仪测得不同电流密度下PS-Si界面高度变化曲线

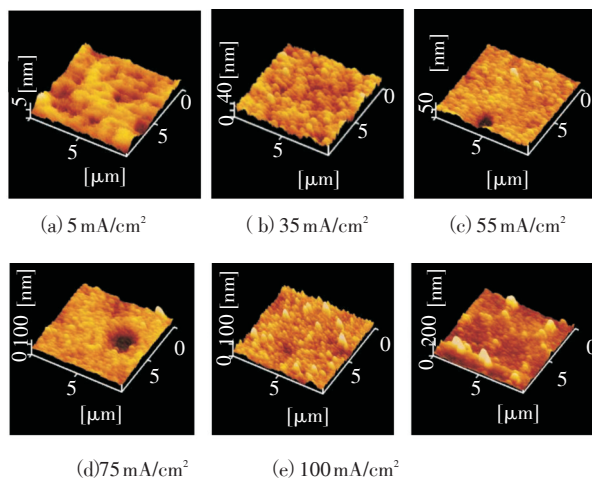


图3 原子力显微镜测得的相同时间不同电流密度下多孔硅-硅衬底界面处表面形貌图

表1 不同电流密度下多孔硅-硅界面的平均界面高度 a 和表面粗糙度 σ 的精确值

电流密度 /mA/cm ²	5	35	55	75	100	140
平均界面高度 a /nm	45.272	56.232	149.78	196.54	296.16	339.99
表面粗糙度 σ /nm	1.683	2.238	3.24	5.276	6.515	9.273 6

表面轮廓仪测得的平均界面高度结果略大于原子力显微镜的测试结果。这是因为,表面轮廓仪扫描距离为 1.5 mm,而原子力显微镜下样品的扫描范围为 10 μm ,而样品的测量范围越大,误差越大的结果。

2.2 氧化剂比例对孔隙度,刻蚀速率及多孔硅-硅界面粗糙度的影响

2.2.1 氧化剂比例对多孔硅的孔隙度和刻蚀速率影响分析

图4为在 55 mA/cm²时,不同氧化剂比例下多孔硅结构的孔隙率及刻蚀速率图。从图4可以看出,刻蚀速率随 HF 含量的增加逐渐增加,但孔隙度随 HF 的增大而减小,在 HF 和乙醇的体积比超过 3:2 后多孔硅的孔隙度趋于稳定,但多孔硅膜层间出现龟裂现象。用多孔硅形成机理的扩散限制模型和 Si 的氧化原理^[1]来解释这种变化趋势。Si 的氧化伴随着 Si 的溶解和产生 H₂ 两个过程,当有某个因素抑制了其中一个过程,另一个过程也同样会受到抑制。电流密度恒定的情况下,硅片上空穴的分布是相同的,这样在硅表面形成孔的几率相同。在 HF 浓度较高时,在一定电场牵引下有更多的 F⁻ 攻击硅表面,硅中的空穴参与反应将硅溶解形成更多微孔,硅内部微孔凹入方向处的空穴浓度高,导致孔尖端的腐蚀更快,所以随 HF 浓度的增加,硅的腐蚀速率也加快。孔尖端的快速腐蚀对孔壁的溶解形成正反馈,使孔壁获取空穴的几率减小而导致孔壁溶解减慢,这导致较低的孔隙度,所以随 HF 的增加孔隙度逐渐减小。当 HF 的浓度达到一个较高的值时,在反应开始腐蚀速率很快,产生大量的氢气,这些 H₂ 不能及时排出氧化体系,阻止了硅的继续溶解,所以 H₂ 的产生和 Si 的溶解同被抑制,硅的溶解受到的抑

制作用已经达到了一个“饱和值”,此时孔隙率的大小不会因 HF 浓度的增加而发生明显的变化,而初始高的 F⁻ 浓度使腐蚀速率过快导致结构中出现断层。

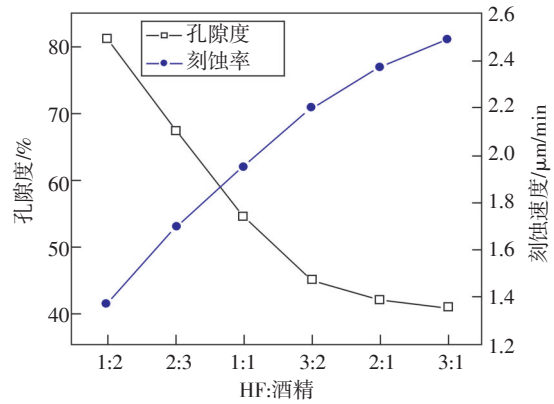


图4 电流密度为 55 mA/cm²时不同氧化剂比例下多孔硅的孔隙度与刻蚀速率曲线

2.2.2 氧化剂比例对多孔硅-硅界面粗糙度的影响分析

图5为不同比例的氧化剂刻蚀硅时,多孔硅-硅界面高度变化曲线。表2为用公式计算出的多孔硅-硅界面的平均界面高度 a 和表面粗糙度 σ 的精确值。从表2可以看出,当 HF 和乙醇体积比低于 3:2 时,随 HF 浓度的增加,腐蚀界面的表面粗糙度逐渐增大,但数值比较接近,均小于 10 nm;当 HF 和乙醇体积比高于 3:2 时,多孔硅-硅的平均界面高度及表面粗糙度均很大,这与图5中界面高度曲线的平滑度比较吻合。

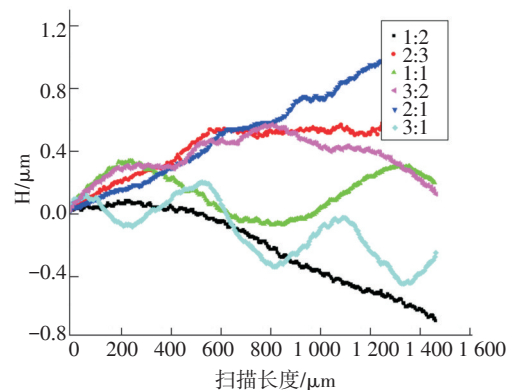


图5 表面轮廓仪测得不同氧化剂比例下 PS-Si 界面高度变化曲线

- [4] Joannopoulos J D, Johnson S G, Winn J N, et al. Photonic crystals: molding the flow of light, second edition[J]. Princeton Univ. Press, NJ, 2008.
- [5] Babrekar H A, Jog J P, Mathe V L, et al. Swift heavy ion induced formation of Al polymer composite layer for low thermal emissivity in the IR range[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, 287(9):135-140.
- [6] MAO Zhi-ping, YU Xi-li, ZHANG Lin-ping, et al. Novel infrared stealth property of cotton fabrics coated with nano ZnO(Al, La)particles[J]. Vacuum, 2014, 104(6):111-115.
- [7] Osche G R, Young D S. Imaging laser radar in the near and far infrared[J]. Proceedings of the IEEE, 1996, 3: 10.1109/5.482225.
- [8] 王古常, 孙斌, 万强, 等. 军用脉冲激光测距技术与研究现状[J]. 2003, 1(4):55-59.

(上接第29页)

表2 不同氧化剂比例下多孔硅-硅界面的平均界面高度 a 和表面粗糙度 σ 的精确值

电流密度/ mA/cm ²	33.33%	40%	50%	60%	66.66%	75%
平均界面高度/ a /nm	220.16	353.34	296.16	546.68	453.012	578.45
表面粗糙度 σ / nm	7.778	7.27	6.163	12.701	23.023	65.08

3 结 论

在电化学阳极氧化法制备多孔硅时,通过氧化剂(HF和乙醇)比例和电流密度等因素对多孔硅孔隙率和刻蚀速率以及腐蚀界面的粗糙度的影响研究发现:(1)在制备多孔硅时,刻蚀速率随HF含量和电流密度的增加而增加;(2)电解液中HF和乙醇体积比为2:3时,孔隙度随电流密度的增大而增大,当电流密度超过这一值后,孔隙度趋于恒定,电流密度过大将导致电化学抛光;(3)多孔硅-硅的界面粗糙度随电流密度的增加而增大;(4)当HF和乙醇体积比低于3:2时,随HF体积含量的增加,腐蚀界面的表面粗糙度逐渐增大,但均小于10 nm;当HF和乙醇体积比高于3:2时,多孔硅-硅的平均界面高度及表面粗糙度均很大而且孔发生龟裂现象。

所以在电化学阳极氧化法制备多孔硅的过程中,氧化剂含量和电流密度是相互配合和协调的。在电流密度和乙醇足够的情况下,要使孔隙度和刻蚀速率进一步提高,则必须同时提高HF的浓度;同理,在HF和电流密度一定的情况下,要提高孔隙度和刻蚀速率,则必须同时提高氧化体系中乙醇的含量以及时排除体系中的H₂,使反应继续进行而不受

阻碍。

参考文献

- [1] Arriaga Z L a J. High Quality Porous Silicon Multilayer Structures for Infrared Applications[D]. Sweden:In PIERS Proceedings, 2013:1404-1408.
- [2] Lammel G, Schweizer S, Renaud P. MEMS infrared gas spectrometer based on a porous Silicon tunable filter[J]. IEEE, 2001:578-581.
- [3] Lammel G, Schweizer S, Renaud Ph. Microspectrometer based on a tunable optical filter of porous silicon[J]. Sensors and Actuators A, 2001(92):52-59.
- [4] 赵丽. 多孔硅的研究及其应用[J]. 科技创新导报, 2010(2):165-166.
- [5] 刘东来, 聂二勇, 张云森. 电化学阳极氧化制备多孔硅及其发光性能研究[J]. 半导体光电, 2011, 32(3):375-379.
- [6] Kordás K, Beke S, Beke A E. Optical properties of porous silicon[J]. Optical Materials, 2004, 25(3):257-260.
- [7] 田云龙. 阳极氧化多孔结构的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [8] Foss S E. Graded Optical Filters in Porous Silicon for use in MOEMS Applications[D]. Norway: University of Oslo, 2005.
- [9] Smith R L, Collins S D. Porous silicon formation mechanisms[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(8).
- [10] Smith R L, Collins S D. A theoretical model of the formation morphologies of porous Silicon[J]. Journal of Electronic Materials, 1988, 17(6):533-541.
- [11] Weinberg N L, Weinberg H R. Electrochemical oxidation of organic compounds[J]. Chemical Reviews, 1968, 68(4):449-523.