光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.04.003

基于湿法腐蚀工艺的高性能黑硅光电探测器

黄 建*，雷仁方，江海波，刘钟远，李睿智，朱继鑫

（重庆光电技术研究所，重庆 400060）

摘 要： 采用基于硝酸/氢氟酸/磷酸/硫酸混合液的湿法腐蚀工艺，实现了高吸收效率的黑硅结构的制备与工艺集成，获得了具有近红外响应增强效果的黑硅 PIN 光电探测器，并与未集成黑硅的 PIN 光电探测器的性能参数进行了对比测试。测试结果显示，黑硅光电探测器在 1 060 nm 波长下的响应度达到 0.69 A/W（量子效率 80.7%），较未集成黑硅的器件提高了 116%；黑硅探测器暗电流小于 8 nA，响应时间小于 8 ns，电容小于 9 pF，与未集成黑硅的器件相当。得益于工艺兼容性，所采用的黑硅技术具有广泛应用于硅基近红外 PIN，APD，SPAD，SPM 等光电探测器的潜力，可显著提高器件的响应率、量子效率、响应速度、击穿电压温度系数等性能。

关键词： 黑硅；近红外响应增强；光电探测器；湿法腐蚀；暗电流抑制

中图分类号： TN36 **文章编号：** 1001－5868(2021)04－0464－05

High Performance Black Silicon Photodetector Based on Wet Etching Process

HUANG Jian, LEI Renfang, JIANG Haibo, LIU Zhongyuan, LI Ruizhi, ZHU Jixin

(Chongqing Optoelectronics Technology Research Institute, Chongqing 400060, CHN)

Abstract: The nearly infrared enhanced PIN photodetector with high absorption efficiency black silicon micro-structure was fabricated by wet etching process based on nitric acid/hydrofluoric acid/phosphoric acid/sulfuric acid mixture. And the parameters of the fabricated photodetector were tested and compared with that of the PIN photodetector without black silicon. Test results show that the quantum efficiency of the black silicon photodetector reaches 80.7% and its response rate reaches 0.69 A/W at 1 060 nm, which is 116% higher than that of the non-integrated black silicon devices. The dark current of the black silicon detector is less than 8 nA, the response time is less than 8 ns, and the capacitance is less than 9 pF, which is equivalent to that of the non-integrated black silicon devices. Due to the process compatibility, the black silicon technology has the potential to be widely used in silicon-based near-infrared PIN, APD, SPAD, SPM and other photodetectors, so as to significantly improve the response rate, quantum efficiency, response speed, temperature coefficient of breakdown voltage and other performance.

Key words: black silicon; near infrared enhancement; photodetector; wet etching; dark current suppression

0 引言

硅基近红外光电探测器具有暗电流小、响应速度快、探测靶面大、成本低等优点，在激光测距、光谱探测、激光制导、光纤通信等领域获得了广泛应用。然而由于硅材料近红外吸收系数小，常规结构器件（为保障足够的量子效率）吸收层厚度大（如图 1 所示）、载流子渡越时间长，致使器件的近红外量子效率和响应速度难以同时提高，进而严重制约了器件的整体性能提升[1-3]。

黑硅技术作为一种改性材料性质及器件结构的

收稿日期：2021－02－18.

*通信作者：黄 建

重要探测器技术，可在不增加吸收层厚度的情况下，大幅提高硅材料的近红外吸收率，因而被国内外广泛研究[2-5]。目前，国外的黑硅探测器已逐渐实用化[6-8]，而国内受低缺陷密度、高吸收效率的黑硅成型技术及高兼容性器件集成工艺的限制，黑硅探测器整体性能较国外还有较大差距[9-14]。本文基于湿法腐蚀工艺，实现了高吸收效率的黑硅结构的制备与工艺集成，可在不增加器件响应时间、暗电流的前提下，大幅提高探测器的量子效率，器件的整体性能与国外 Hamamatsu，First Sensor，Excelidas 等公司的最新高端产品相当[6-8]。

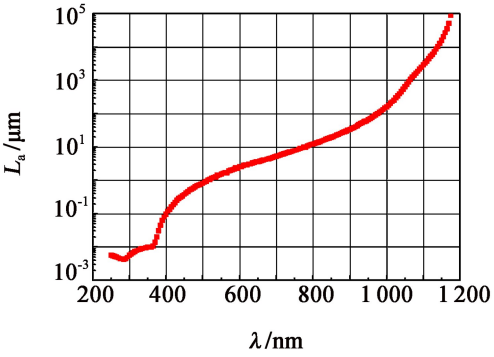


图 1　光波长-硅材料吸收深度 L_a 关系曲线

1　黑硅近红外吸收增强原理

黑硅近红外吸收增强主要来源于两个方面：表面微结构的陷光作用和能带改变。

黑硅表面微结构为密集尖锥结构，具有强烈的陷光作用（如图 2 所示）：光入射到尖锥结构后在界面发生多次反射与折射，从而增加了光的吸收路径，进而提高了对入射光的吸收率[15]；而且黑硅的等效折射率远大于空气，全反射角极小，可有效降低由入射（进硅）光的二次出射（出硅）所引起的光损失。这就相当于在黑硅表面形成了一个光的“陷阱”，仅有极少数光能够“逃逸”出（1 100 nm 以下波段通常小于 10%）。

黑硅能带改变主要通过两种方式：一是通过黑硅表面超精细微纳结构，或通过制作工艺形成的非晶态硅，形成超高密度局域态，减小禁带宽度；二是通过元素过饱和掺杂，形成中间能带，减小禁带宽度，从而延展吸收波长范围[15-20]。通常而言，黑硅表面微纳结构越精细、掺杂浓度越高，黑硅的禁带宽度就越小，对近红外光吸收越强[20]，但是微纳结构越精细、掺杂浓度越高，少子寿命越短，器件的暗电流也越大。

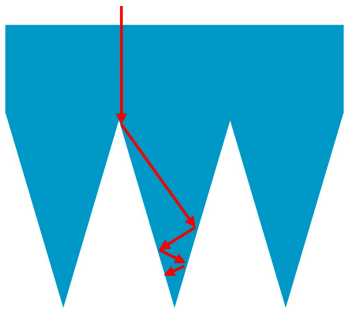


图 2　黑硅陷光原理示意图

2　黑硅成型工艺与器件集成制作

2.1　黑硅成型工艺

黑硅成型工艺是黑硅光电探测器的核心工艺之一，其形貌及缺陷密度直接决定了器件的响应率及暗电流等核心性能指标。常见黑硅制作的工艺技术主要有：反应离子束刻蚀[15]、飞秒脉冲激光烧蚀[21-22]、电化学腐蚀[11]、金属辅助湿法腐蚀[12-13]等。不同制备技术获得的黑硅对光的吸收率不同，与其微结构差异也有紧密联系。黑硅尖锥角度越小，光在尖锥之间发生反射的次数就越多，对光的吸收作用就越强，但尖锥角度越小，器件有源区表面积越大，暗电流也越大，所以选取工艺条件时需要根据器件应用需求折中优化处理。

黑硅不但在近红外波段具有极高的吸收率，而且还具有一定的光电倍增效果，尤其在具有极高深宽比、超精细微纳结构的黑硅中更为常见。这是由于黑硅表面微纳结构存在很多的局域态，在外加反偏电压下会形成很高的局部电场，集成于器件便可观察到一定程度的雪崩倍增效应。具有高增益的黑硅，其暗电流密度通常在 $10^{-5}\sim10^{-4}$ A/cm^{-2} 量级[4,23-24]，远大于常规硅雪崩探测器（APD）的暗电流密度（约 10^{-8} A/cm^{-2} 量级）[6-8]。这些具有倍增效果的黑硅探测器，具有很大的暗电流与倍增噪声，器件整体信噪比并未得到有效提升，因此目前并未得到大规模的商业应用。黑硅应用于光电探测器时，需要仔细控制黑硅微结构，尽量避免产生黑硅倍增效应（若需要倍增，可采用常规 APD 结构实现，因其倍增噪声远小于黑硅），而主要保持黑硅对近红外响应的吸收增强作用。这也是目前 Hamamatsu，Excelitas，First Sensor 等国际主流硅基光电探测器厂商所采用的方式。

本文采用基于硝酸（HNO_3）/氢氟酸（HF）/磷酸（H_3PO_4）/硫酸（H_2SO_4）混合液的湿法腐蚀工艺

制作黑硅，制得的黑硅微结构尺寸为 1～3 μm（如图 3 所示），黑硅尖锥角度适中，使其既具备良好的近红外吸收增强作用，又能够有效控制器件暗电流。该湿法腐蚀工艺的化学反应方程式如（1）～（4）所示。其中，硝酸主要起氧化硅的作用，同时生成气体吸附在硅表面形成不均匀的腐蚀通道，通过后续硅腐蚀形成粗糙化表面；氢氟酸（HF）用于将氧化硅转换为水合物（H_2SiF_6）；磷酸用于调节腐蚀表面粘滞度，控制反应速度与反应物扩散速度；硫酸用于游离氟含量控制，控制反应速度。

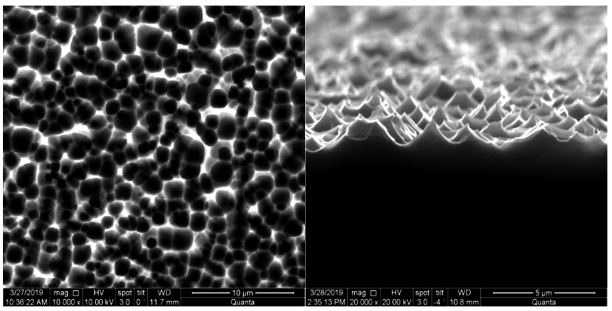
$$Si+4HNO_3 \longrightarrow SiO_2+4NO_2+2H_2O \quad (1)$$

$$Si+4NO_2+2H_2O \longrightarrow SiO_2+4HNO_2 \quad (2)$$

$$Si+4HNO_2 \longrightarrow SiO_2+4NO+2H_2O \quad (3)$$

$$SiO_2+6HF \longrightarrow H_2SiF_6+2H_2O \quad (4)$$

通过调节硝酸（HNO_3）/氢氟酸（HF）/磷酸（H_3PO_4）/硫酸（H_2SO_4）混合液配比，借助粘滞在硅表面的反应生成气体所形成的不均匀腐蚀通道，控制后续硅的腐蚀去除，即可形成粗糙的黑硅表面形貌。



（a） 俯视图 （b） 剖面图

图 3 湿法腐蚀制作的黑硅表面形貌 SEM 图

2.2 黑硅光电探测器结构

本文制作的黑硅光电探测器采用正照 PIN 结构，黑硅集成于器件背面（如图 4 所示）。器件材料采用高阻单晶硅材料，以提高器件工作时内部电场，进而提高载流子漂移速度、减小器件响应时间；器件背面制作黑硅微结构，用于提高近红外光吸收效率，进而提高器件的量子效率；器件进光面制作 SiO_2/Si_3N_4 近红外增透膜，以提高器件的外量子效率；表面有源区边缘制作保护环，以提高器件的抗击穿能力与环境适应性；有源区外围制作截止环，用以降低器件的暗电流。

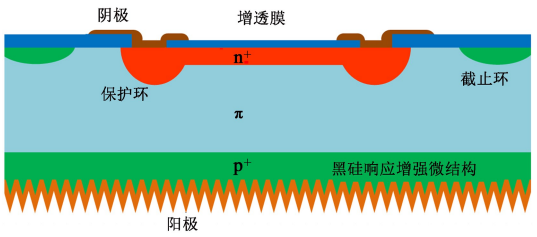


图 4 黑硅光电探测器结构示意图

2.3 黑硅光电探测器制作工艺流程

本文黑硅光电探测器主要制作工艺流程如图 5 所示。正面增透膜采用 LPCVD 工艺制作 SiO_2/Si_3N_4 膜系而成，对 1 060 nm 波段增透；保护环采用离子注入掺杂后热退火处理，以提升抗边缘击穿能力；黑硅结构采用 2.1 节所述的基于硝酸/氢氟酸/磷酸/硫酸混合液的湿法腐蚀工艺制作，以降低表面损伤，进而减小器件暗电流；氮氢合金减小接触电阻；加强清洗与热处理，控制沾污，降低器件暗电流。

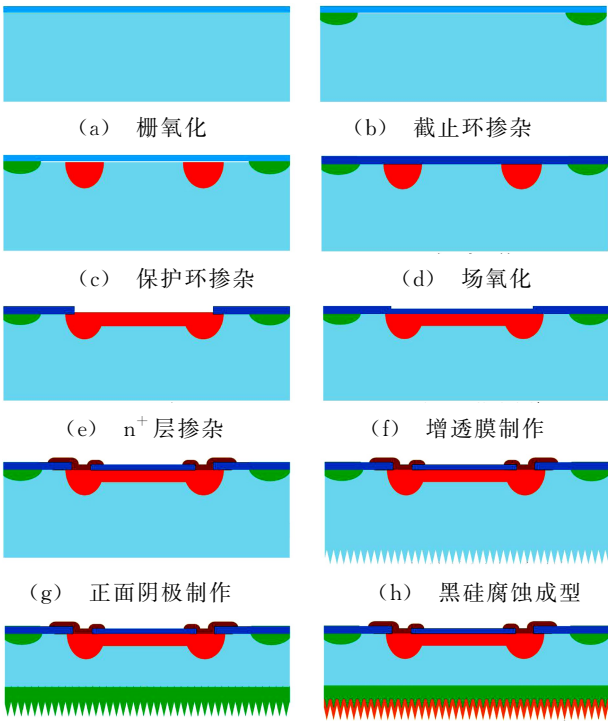


图 5 黑硅 PIN 光电探测器主要制作工艺流程图

3 结果与分析

3.1 黑硅吸收特性

采用 2.1 节所述的湿法腐蚀工艺制作的黑硅微结构形貌如图 3 所示，黑硅微结构尺寸为 1～3 μm，不同尺寸微结构呈随机分布。采用积分球对该黑硅结构与平面硅（硅材料厚度相同；集成相同的表面增透膜与背反射镜）的吸收谱进行了对比测试，结果见图 6。由图 6 可见，对于 940 nm 以下波长光，黑硅与平面硅的吸收率（α）相当，而对于大于 940 nm 波

长光，黑硅吸收率远大于平面硅，如对于 1 060 nm 光，黑硅吸收率达到 94.3%，是平面硅的 2.2 倍。这证明该黑硅结构具有极佳的近红外吸收增强作用。

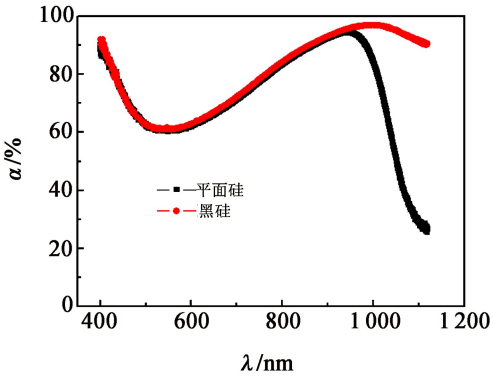


图 6　黑硅与平面硅吸收谱对比图

3.2　黑硅光电探测器性能

采用 2.3 节所述工艺流程制得了黑硅 PIN 光电探测器（见图 7），对其响应光谱（见图 8）及主要性能进行了测试，并与常规未集成黑硅的 PIN 探测器性能参数进行了对比（见表 1）。黑硅光电探测器的响应度 R 达到 0.69 A/W@1 060 nm（量子效率 80.7%），较未集成黑硅器件提高了 116%；黑硅探测器暗电流小于8nA，响应时间小于8ns，电容小

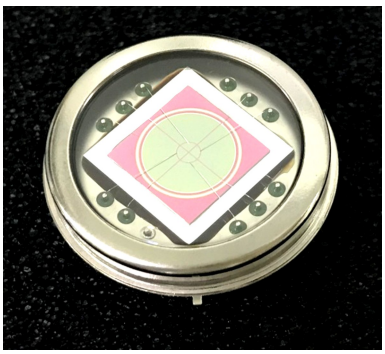


图 7　黑硅 PIN 探测器实物图

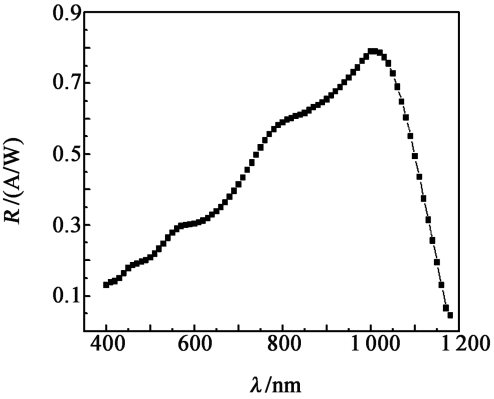


图 8　黑硅 PIN 探测器响应光谱图

表 1　黑硅 PIN 探测器与常规 PIN 探测器性能参数对比表

参数	黑硅探测器	常规探测器
外象限光敏面直径/mm	8	8
外象限光敏面直径/mm	2	2
光谱响应范围/nm	400～1 170	400～1 100
1 060 nm 响应度/(A/W)	0.69	0.32
串扰率/%	1.4	1.2
响应时间/ns	7.8	7.9
暗电流/nA	7.9	6.6
结电容/pF	8.2	8.5
串联电阻/Ω	≤21	≤23
响应非均匀性/%	≤1.1	≤1.0

于 9 pF，与未集成黑硅器件相当。由图 6 和图 8 可见，器件实测量子效率与理论量子效率（由黑硅吸收的入射光完全转换为光电流信号换算的）有明显差距（如 1 060 nm 波长处差距 13.8%；波长越长差异越显著）。这说明吸收的近红外光未完全转化为光电流信号，分析认为，其原因有：(1)黑硅对近红外光的吸收有一部分被转换为热能耗散掉；(2)光生载流子在表面及结区的复合降低了内量子效率。

4　结论与展望

基于湿法腐蚀工艺的黑硅具有较强的近红外增强效果，黑硅 PIN 探测器响应度达到 0.69 A/W@1 060 nm（量子效率 80.7%），较未集成黑硅器件提高了 116%；器件暗电流、响应时间、电容等参数，与未集成黑硅器件相当。得益于工艺兼容性，该黑硅技术可广泛应用于硅基近红外 PIN，APD，SPAD，SPM 等光电探测器，可显著提高器件的响应率、量子效率、响应速度、击穿电压温度系数等性能。

参考文献：

[1] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals[J]. Phys. Rev. B, 1972, 6(12): 4370-4379.

[2] Younkin R, Carey J E, Mazur E, et al. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses[J]. J. of Appl. Phys., 2003, 93(5): 2626-2629.

[3] Richter A, Hermle M, Glunz S W. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells[J]. IEEE J. Photovol., 2013, 3(4): 1184-1191.

[4] James E C. Femtosecond-laser microstructuring of silicon for novel optoelectronic devices [D]. Massachusetts: Harvard University, 2004.

[5] Zhang P, Li S, Liu C, et al. Near-infrared optical absorption enhanced in black silicon via Ag nanoparticle-induced localized

surface plasmon[J]. Nanoscale Research Lett., 2014, 9(1): 519.

[6] Hamamatsu Corporation. Si photodiodes selection guide 2018 [EB/OL]. https://www.hamamatsu.com/resources.

[7] Excelitas Technologies Corp. Photon detection solutions for consumer, health, safety and security applications-3.0[EB/OL]. https://www.excelitas.com/.

[8] First Sensor Company. Sensor solutions by first sensor[EB/OL]. https://www.first-sensor.com/en/.

[9] 张安元. 湿法刻蚀制备黑硅及性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2011: 15-20.
Zhang Anyuan. Preparation of black silicon by wet etching and its properties[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011: 15-20.

[10] 来五星, 廖广兰, 史铁林, 等. 反应离子刻蚀加工工艺技术的研究[J]. 半导体技术, 2006, 31(6): 414-417.
Lai Wuxing, Liao Guanglan, Shi Tielin, et al. Study of reaction ion etching processing technique[J]. Semiconductor Technology, 2006, 31(6): 414-417.

[11] 刘光友, 谭兴文, 姚金才, 等. 电化学制备薄黑硅抗反射膜[J]. 物理学报, 2008, 57(1): 514-518.
Liu Guangyou, Tan Xingwen, Yao Jincai, et al. "Black silicon" antireflection thin film prepared by electrochemical etching[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(1): 514-518.

[12] 张安元, 吴志明, 赵国栋, 等. 利用湿法刻蚀的方式制备黑硅[J]. 现代电子技术, 2011, 34(18): 133-136.
Zhang Anyuan, Wu Zhiming, Zhao Guodong, et al. Preparation of black silicon by means of wet etching[J]. Modern Electronics Technique, 2011, 34(18): 133-136.

[13] 王维彪, 金长春, 赵海峰, 等. 干法刻蚀和湿法刻蚀制备硅微尖的比较[J]. 发光学报, 1998, 19(3): 272-274.
Wang Weibiao, Jin Changchun, Zhao Haifeng, et al. Comparison of dry etching and wet etching to prepare silicon microtip[J]. J. of Luminescence, 1998, 19(3): 272-274.

[14] 巩 晨, 王新泽, 张荣跻, 等. 湿法刻蚀调节分裂栅存储器的浮栅层形貌研究[J]. 微电子学, 2020, 50(4): 574-578.
Gong Chen, Wang Xinze, Zhang Rongji, et al. Adjusting profile of floating gate layer in split gate memory by wet etching [J]. Microelectronics, 2020, 50(4): 574-578.

[15] Sheehy M A, Tull B R, Friend C M, et al. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation [J]. Materials Science and Engin. B, 2007, 137(1/3): 289-294.

[16] Pedraza A J, Fowlkes J D, Guan Y F. Surface nanostructuring of silicon[J]. Appl. Phys. A, 2003, 77(2): 277-284.

[17] Kim T G, Warrender J M, Aziz M J. Strong sub-band-gap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(24): 241902.

[18] Crouch C H, Carey J E, Shen M, et al. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. Appl. Phys. A, 2004, 79: 1635-1641.

[19] Carey J E, Crouch C H, Shen M, et al. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes[J]. Opt. Lett., 2005, 30(14): 1773-1775.

[20] Kuboyama S, Ikeda N, Hirao T, et al. Enhanced avalanche multiplication factor and single-event burnout [J]. IEEE Trans. on Nuclear Science, 2004, 50(6): 2233-2238.

[21] Mills D, Kolasinski K W. Laser-etched silicon pillars and their personification[J]. J. Vaccum Science & Technol. A: Vaccum Surface & Films, 2004, 22(4): 1647-1651.

[22] Sarnet T, Halbwax M, Torres R. Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells[J]. Proc. of SPIE, 2008, 6881: 688119-688119-15.

[23] Sheehy M A, Tull B R, Friend C M, et al. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation [J]. Materials Science and Engin. B, 2007, 137(1/3): 289-294.

[24] Huang Z, Carey J E, Liu M, et al. Microstructured silicon photodetector[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(3): 516.

作者简介:

黄 建(1984—),男,重庆人,博士,高级工程师,主要从事硅光电器件研究。

(上接第 457 页)

[19] Hodaei H, Miri M A, Heinrich M, et al. Parity-time-symmetric microring lasers[J]. Science, 2014, 346(6212): 975-978.

[20] Liu W, Li M, Guzzon R S, et al. An integrated parity-time symmetric wavelength-tunable single-mode microring laser [J]. Nature communications, 2017, 8(1): 1-6.

[21] Zhang J, Yao J. Parity-time-symmetric optoelectronic oscillator[J]. Science Advances, 2018, 4(6): eaar6782.

[22] Tang H, Yu Y, Zhang X. Widely tunable optoelectronic oscillator based on selective parity-time-symmetry breaking [J]. Optica, 2019, 6(8): 944-950.

[23] Ding Q, Wang M, Zhang J, et al. A precisely frequency-tunable parity-time-symmetric optoelectronic oscillator[J]. J. of Lightwave Technol., 2020, 38(23): 6569-6577.

[24] Dai Z, Fan Z, Li P, et al. Frequency-tunable parity-time-symmetric optoelectronic oscillator using a polarization-dependent Sagnac loop[J]. J. of Lightwave Technol., 2020, 38(19): 5327-5332.

[25] Fan Z, Zhang W, Qiu Q, et al. Hybrid frequency-tunable parity-time symmetric optoelectronic oscillator[J]. J. of Lightwave Technol., 2020, 38(8): 2127-2133.

作者简介:

张 铮(1985—),男,河南郑州人,硕士,讲师,主要研究方向为测绘科学与技术,微波技术;

滕义超(1989—),男,辽宁鞍山人,博士,讲师,主要研究方向为微波光子雷达技术。