

第一章 前言

1-1 多孔矽材料文獻回顧

多孔矽材料是具有多樣化物理性質，結構上可減少光反射、可調整能隙、具有極大表面積/體積比，且多孔矽可增加元件穩定性，降低暗電流，造成吸收光譜藍儀現象。多孔矽材料由 Uhlir 於 1956 年[1]，美國貝爾實驗室進行電子拋光實驗下無意發現，當時利用氫氟酸等對矽基板蝕刻，表面產生黑色薄膜，當時並不知道其材料性質，但歸類出三種型態：拋光型、暫態型及多孔型[2]，多孔型正是我們所要研究的，此種材料在室溫下經由 UV 光照射會有從紫光到紅光等分布，主要關鍵是狹窄的缺陷和裂縫，相關論文也有提到如 1984 年，Pickering[3]提出多孔矽在室溫具有光激發現象，運用不同參數對多孔矽材料變化，當時也沒有任何理論解釋這些現象。PL(Photoluminescence)的效應，有人運用量子侷限模型解釋，讓矽材料由間接能隙形成直接能隙，此則是由 Chaham 於 1990 年[4]提出，並解釋光激發的現象。另外也有許多學者發表多孔矽異質結構的蕭基二極體及用電流-電壓特性來了解二極體內的蕭基能障，同時此年，Axel Richer[5]發現具有電激發光的現象，因而多孔隙二極體的發光研究成功，以多孔矽元件陸續開發出光檢測器[6-7]、光壓驅使太陽能電

池[8-9]、氣體感測器等等儀器[10]，他也突破間接能隙形成直接能隙的優點[11-14]，使得光電半導體得以繼續發展，多孔矽材料真的具有獨特發光性質，例如表面的氫鍵結或是聚甲烷等物質作用下造成，發光機制爭議性很大。

傳統的電路板都是利用矽為基材，可是矽不發光，因而採用其他會發光的半導體材料，如砷化鉀或氮化鎵，可是材料不會與矽電路進行整合效果。大多科學家知道多孔矽會發出紅光、綠光、藍光問題在於其發光效率與穩定度，科學家宣稱已經製造出多孔矽材料藍光強度非常的強，科學家用氫氟酸在單晶矽表面蝕刻微小柱狀結構，以脈衝雷射鐵電材料(PZT)填入柱與柱之間，其暴露在空氣中也可以發光超過一年，約略波長 435nm 的藍光。

Jillian Buriak 教授於 1998 年[15]，利用多孔矽浸泡路易斯酸，使其表面產生油脂層，如同抗氧化層維持發光的效果，是一種穩定多孔矽的技術，藉此發明製造出新型態的電腦和光電儀器，在 2004 年[16]，也有兩位科學家利用多孔矽，製作相關發明，邁克爾.塞勒教授和他研究團隊，發明電信號自毀矽晶片新技術，當金剛石和多孔矽刻劃時，氧化劑硝酸釷($GdNO_3$)的能量使多孔矽燃燒，因其表面積大故燃燒速度快產生衝擊波也大，矽晶片產生爆炸，俗稱「微型炸彈」，另一則是以 Pt/Ru 及 Pt 粒子作為觸媒均勻塗抹在矽材料上，當矽材料電

極注入甲醇水溶液因矽電極具有多孔性，比面積較大單位觸媒反應增加，提高高功率密度，這是多孔矽材料運用在電極技術的方法。

R.J. Martín-Palma 團隊於 2006 年提出[17]，運用多孔矽的特殊表面結構做為感測，主要以 PSi 為基礎元件，當生物分子沉積 Psi 表面同時具有縱橫傳導之性質，其結構為 Al/Psi/silicon/Al，用於生物感測上，Michael Sailor 和他夥伴於 2009 年成功製造出矽基奈米微粒 [18]，不具毒性且能發光，在人體內會降解自然的排出體外，可運用藥物至腫瘤處進行攝影，這種奈米微粒，優點在於可攜帶高含量抗癌藥物奈米微粒可以隔絕高含量的毒性，不過奈米藥物還在萌芽階段，其製程方面，在矽晶圓上形成奈米孔洞，再以超音波震碎孔洞晶圓得到具有在紫外光照射下發出紅光的發光特性。奈米矽晶在奈米電子與生物科技相當具有發展性，Bohuslav Rezrk 研究團隊，運用矽可以由無序非晶態轉為晶體態的特性，成功製造奈米矽晶，如此可見多孔矽材料在研究方面越來越具有舉足輕重的份量，且近年來相關期刊雜誌都有多孔矽材料的研究成果。

近年來奈米材料發展，半導體元件及電路的最小線寬或特徵長度以每年 13% 的速率縮小，就理論來看 2010 年最小特徵長度會縮小到 50 奈米，元件的縮小可以降低每種電路功能的單位成本，如何增加製程良率降低成本是相當重要的課題，電解電鍍一次完成製程方式能夠

更迅速簡便，並且降低氧化層的形成。此外，銀的化學活性小，為熱、電的良導體，不易受化學藥品腐蝕，電子工業上是重要導電材料，導電率比銅更好[19]。



1-2 研究動機

以往 N-type silicon 電化學陽極蝕刻，都需藉由照光才可以產生多孔矽的結構，但並不然，N-type silicon 電子電動對稍嫌不足，導致蝕刻時間長久，但結構上比照光下更能控制其深度以及孔徑大小，且利用其深且長的孔洞進行填塞高導電性金屬，並利用電解電鍍一次完成的製程填塞金屬，降低填塞金屬上，無形間產生的氧化層，也可降低蝕刻完後分兩段製程進行蝕刻電鍍上，倒除氫氟酸廢液上的危險，接下利用 PN-type(上為 N-type silicon 下為 P-type silicon)藉此增加電子電動對，來取代 N-type 都須照光的製程，且一般的電源供應器無法使用小電流進行電化學蝕刻，藉此也利用恆電位儀，控制固定電壓，改變小電流，進行電化學蝕刻，探討在小電流下是否能夠進行電化學陽極蝕刻，讓實驗參數上更加完整，且以 PL 光譜 (photoluminescence)分析多孔矽發光的特性。

本實驗對 N-type silicon (100)晶格藉由陽極電化學蝕刻，產生均勻且深長的孔洞，進行填塞金屬，根據不同的實驗參數，來取得填塞金屬離子分布最佳參數，探討金屬離子是否填塞的均勻，並以 SEM 電子顯微鏡觀察其結構、Eds mapping 觀察金屬離子是否佈質均勻，是否佈質金屬離子讓 I-V curve 有規律性的變化。