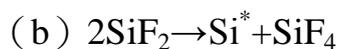
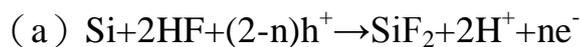


第二章 多孔矽材料理論

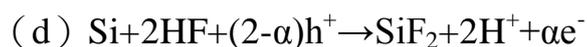
2-1 矽晶圓形成多孔矽表面機制

將矽晶圓經由陽極電化學蝕刻，經由代表陽極氫氟酸(HF)溶液中反應，陰極為抗酸鹼且活性小的金屬不輕易形成氧化物的金屬如黃金或是白金，則矽晶圓表面產生蝕刻的化學反應，在表面上形成孔洞或是島塊，側面則是形成矽柱結構，蝕刻作用會隨矽晶圓的結晶方向向下蝕刻且不造成本身結晶方向的變異，而矽晶圓分 P-type silicon 與 N-type silicon 兩型，P-type silicon 電洞多且為正向偏壓，不需照光或是高電壓即可產生進行蝕刻作用，N-type silicon 電子多且是負向偏壓，則需照光或是高電壓來增加電洞，結合 P-type silicon 與 N-type silicon 矽晶圓，形成 PN-type 來克服電子電洞對的不足。形成的理論大多以 T. Unagami et al. 為主的說法，在形成多孔矽時，表面產生多孔膜層(Surface Porous Film,SPF)進而形成多孔矽層(Porous Silicon Layer,PSL)，而在反應剛開始 SPF 會溶於氫氟酸(HF)水溶液中呈現飽和狀態，下列則用 Disproportionation 反應來表示：



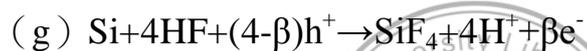
H_2SiF_6 是可溶解於水的化合物，而 SPF 為 Si^* 沉積物，SPF 只產生於 PSL 一開始飽和即不再反應，之後才產生多孔矽反應，其反應分成二價反應與四價反應，分別如下：

二價反應：



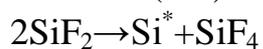
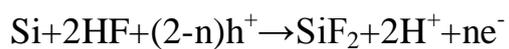
在此 α 小於 2

四價反應：



在此 β 小於 4。

The disproportionation reaction for SPF:



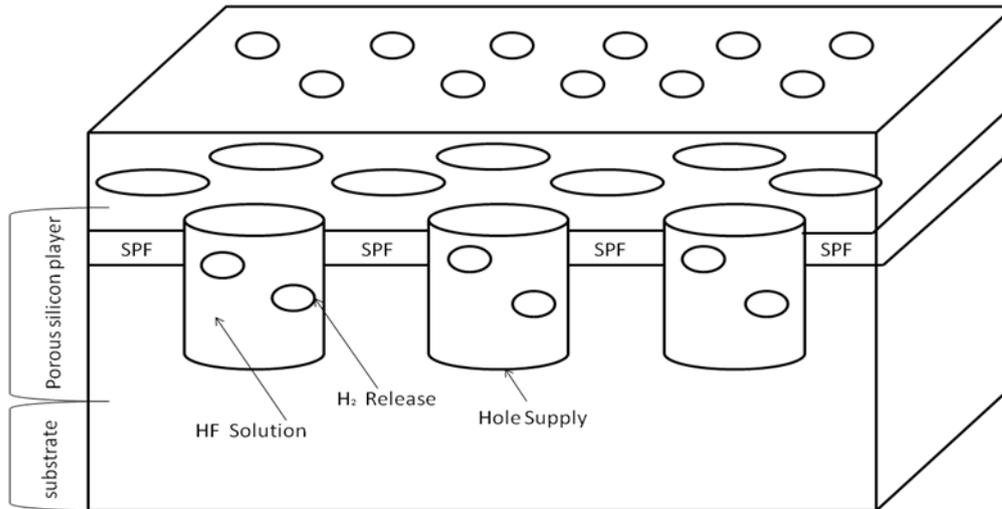
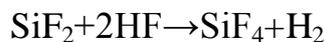
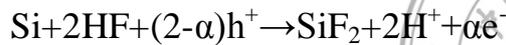
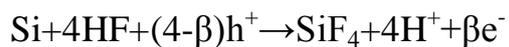


圖 2-1-1 多孔矽電化學蝕刻機制示意圖[21]

The divalent anodic reaction



The tetravalent anodic reaction



因為 PSL 的電阻很高，所以電流經過 PSL 旁的殘餘單晶矽層，則電壓也會隨著 PSL 層往下增厚而迅速變高，但實際上電壓卻是維持固定的，因此推論陽極氧化反應只發生在 PSL 中的孔狀結構底部，也就是說隨著陽極氧化的進行，電流一直往下跑，類似「挖溝(Trench)」的現象就產生了。

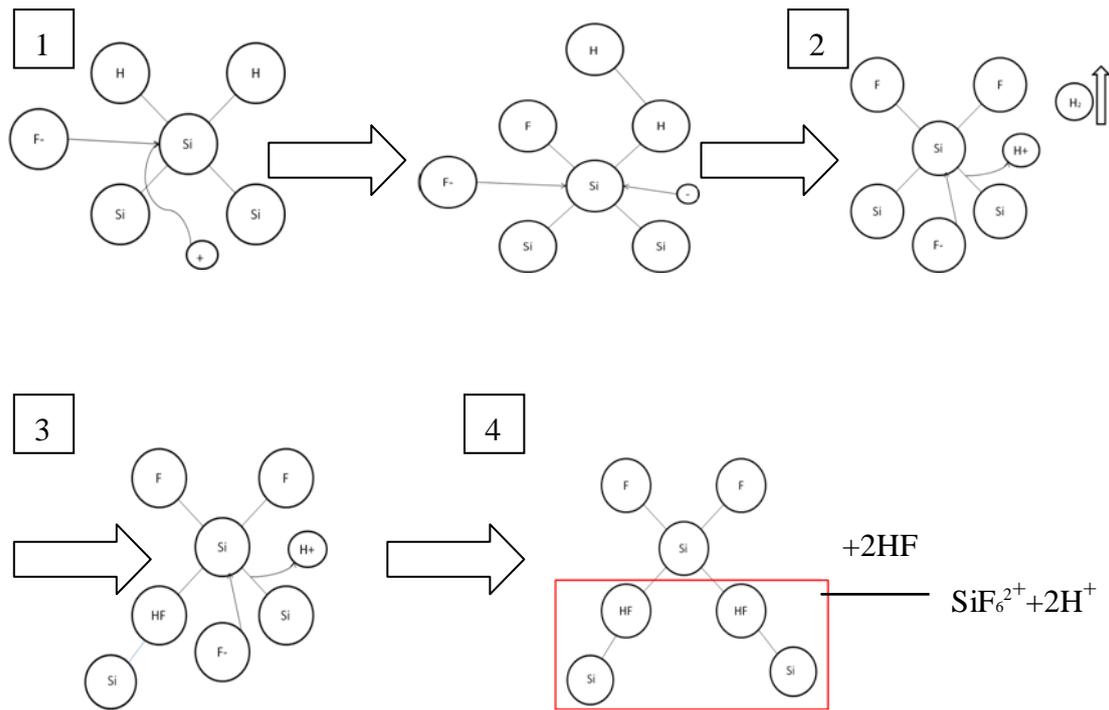


圖 2-1-2 多孔矽電化學蝕刻化學反應示意圖[21]

上圖為多孔矽電化學的蝕刻過程，詳加解釋

1. 氫氟酸於水溶液中會產生氟離子，當矽晶圓表面經蝕刻產生電洞所破壞的氫原子鍵結時，將會產生取代反應，與矽產生鍵結。
2. 此為電化學蝕刻反應中產生氫氣的原因，氟和矽晶圓的鍵結產生的極性將會吸引另一個氟離子跟矽鍵結並釋放出一個氫原子跟電子，兩個氫原子結合成氫氣分子而釋放出來。
3. 若矽與氟鍵結，相對的矽與矽之間的鍵結變的較脆弱，容易遭受到氟離子破壞致使氫與氟離子與矽表面結合。
4. 1~3 步驟重複進行，矽表面將存有矽-氧鍵結而生成 SiF₄，殘留的 SiF₄ 將與 HF 化合成可溶於水的 H₂SiF₆，時間越久氫氟酸的濃度也會不同，氫氟酸濃度隨時間越久而越高。

2-2 多孔矽成型理論模型

大多文獻上形成的機制歸類出三種分別為：

(a) 比爾模型(The Beale Model) [21-24]

(b) 擴散限制模型(The Diffusion-Limited Model) [25-28]

(c) 量子模型(The Quantun Model) [29-31]

2-2-1 比爾模型(Beale Model)

於 1985 年 Beale et al. 團隊提出的模型，此團隊為第一個說明多孔矽層形成機制，但必須建立在兩大前提下，一為電解物質僅在有陽極電流存在時，才能被溶解；二為多孔矽表面必須有緊密的能階狀態，使得電解物質的費米能階能侷限在能隙中間。對此模型歸納出三個重點如下：

- (a) 假設此模型多孔矽層與矽晶塊間有一空間電荷區(Space-Charge Region, SCR)存在，尖端效應下導致電荷在孔壁的尖端(Pore Tips)聚集，因此局部電流的增大，兩孔洞(Pore)間的矽塊是空乏的，所以電阻相較於電解液及矽晶片來得大，由於電流往電解液方向行進，故於孔狀結構底部產生陽極氧化反應。
- (b) 多孔矽表面費米能階(Fermi Level)被拴住(Pinning)能隙間，主要由於多孔矽產生時表片相當不完整，大量的缺陷導致表面能態差

異，使得費米能階被拴住。

(c) 矽晶片摻雜濃度，導致陽極氧化的電流穿越障礙機制不一，濃度高時是經由載子穿透，濃度低時為蕭特基式 Schottky Barrier 的熱離子放射。

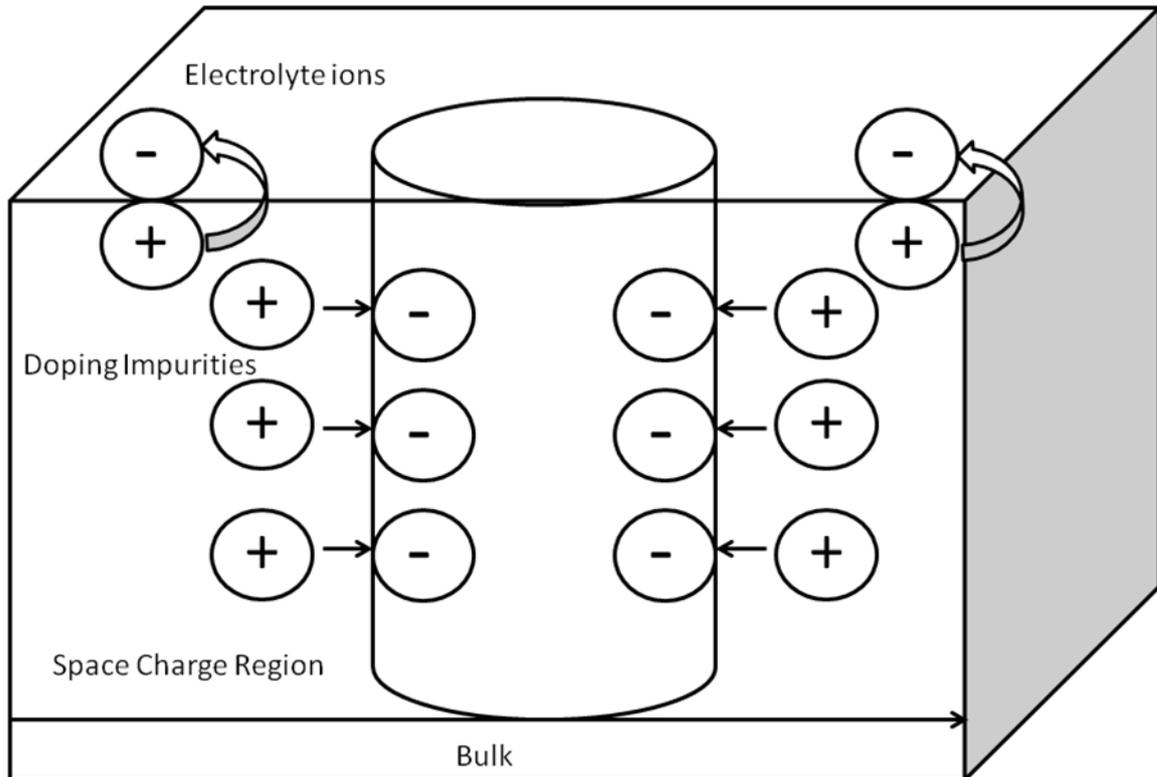


圖 2-2-1 多孔矽蝕刻電力線比爾模型示意圖[22-25]

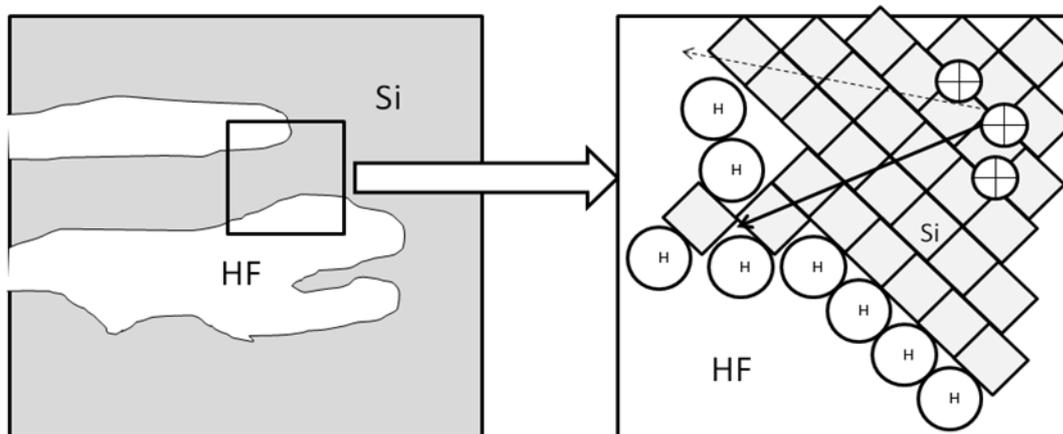
2-2-2 擴散限制模型(Diffusion-Limited Model)

此模型由 1998 年 Smith et al. 團隊利用電腦模擬出來的，多孔矽形成受限於電洞如何由矽晶片內擴散至表面，主要因為載子的擴散是隨機的方式，電洞從矽晶圓以不規則方式到達結晶矽與電解面，即產生細小的孔洞結構，不同的擴散長度(Diffusion Length)與平均梯級寬

度(Mean Step Width)的載子運動造成不同的外型結構，形成多分之的纖維狀結構(Tissue-Like Structure)和隧道狀(Channel-Like)孔洞結構。

2-2-3 量子模型(Quantum Model)

此為大家比較容易接受形成多孔矽的理論，由 Lehmann et al. 團隊提出來的說法，利用陽極電化學蝕刻形成多孔矽結構必備條件為電洞，多孔矽有較大的能階，隨尺寸變小能隙變大，相對需要更多能量才能突破多孔矽層。蝕刻過程中增加偏壓時，多孔矽的尺寸因反應增強而變小，使能帶間隙變大，藍移現象產生，若適當照光有利於多孔矽電子電洞對產生，因偏壓關係電子進入矽晶圓內，而電洞則往電解液跑出，反應因而持續進行，多孔矽尺寸會更小更薄。



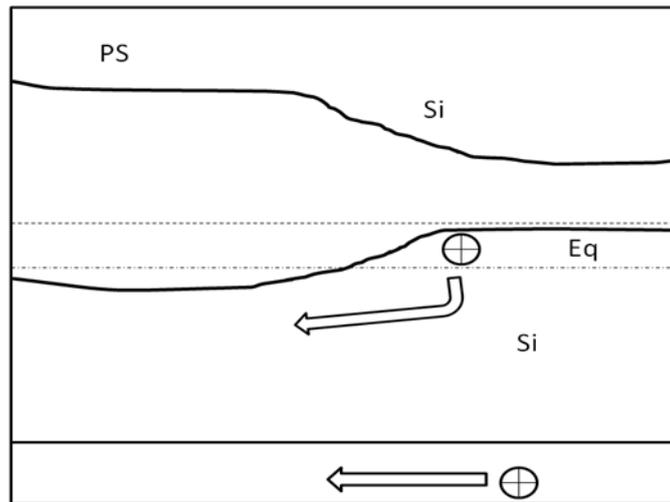


圖 2-2-2 矽與多孔矽介面圖及陽極蝕刻反應電洞路徑圖[26-30]

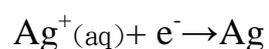
如上圖假設能量 E_q 大於所外加的偏壓，則無法穿越能障，及多孔矽缺乏電洞導致電化學反應中斷，虛線表示電洞進入蝕刻液中，實線表示電洞進入多孔矽層，依照能量觀念，電洞進入蝕刻液層比非多孔層來的容易，多孔矽的孔矽率大小引響 E_q 。

2-3 電鍍原理及方法

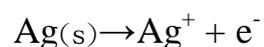
簡單來說，電鍍[31-34]指借助外界直流電的作用，在容易中進行電解反應，使導電體表面沉積一金屬或是合金層，把所需電鍍物質放於負極上，接於電源供應器負極上，鍍上的金屬接於正極和電源供應器的正極相接，使溶液中帶正電的金屬離子在負極接受電子因而在被鍍物品表面析出。

以硝酸銀為例子，硝酸銀水溶液，主要含硝酸銀、硝酸和水、甚至也有其他添加劑。硝酸銀是以銀離子(Ag^+)的來源，當做溶解於水中會解離出銀離子，銀離子會在陰極還原沉積而金屬銀。但沉積過程會受到銀離子濃度、酸鹼度(PH)、溫度、攪拌、電流、電壓、添加物的引響。

陽極主要反應:



陰極主要反應:



電鍍過程中的銀離子濃度因消耗而下降，影響沉積過程，面對這個問題，可在溶液中添加硝酸銀或是以銀做陽極，添加硝酸銀比較麻煩，需要重新分析與計算。以銀作為陽極還有另一功能，是氧化(失去電子)溶解成銀離子，藉以補充銀離子的消耗，但銀電極昂貴，則需考量實驗經費而定。

2-4 電鍍溶液主要成分的作用

不同的電鍍溶液含有不同組成，不管是哪種電鍍溶液，其都含有主鹽，根據主鹽性質的不同可將電鍍溶液分為單鹽電鍍溶液及絡合物電鍍溶液兩大類，單鹽電鍍液都是酸性溶液，絡合物電鍍溶液有鹼性，也有酸性，但其中都含有絡合劑。電鍍溶液中除主鹽及絡合劑以外，有些電鍍溶液中還有導電鹽、緩沖劑、陽極去極化劑以及添加劑等，它們各有不同的作用。

A. 主鹽

主鹽是指能在陰極上沉積出所要求的鍍層金屬鹽，其濃度必須要有一個適宜範圍並與電鍍溶液成分維持恰當的濃度比值，濃度高一般可採用高陰極電流密度，溶液的導電性和陰極流效率都較高，在光亮性電鍍時可使光亮部分的平整性好。可惜溶液帶出損失較大，導致成本大增且增加廢水處理的負擔。

B. 導電鹽

導電鹽是指能提高溶液的電導率，對放電金屬離子不起絡合作用的鹼金屬或鹼土金屬的鹽類（包括銨鹽）。如鍍鎳溶液中的 Na_2SO_4 和焦磷酸鹽鍍銅中的 KNO_3 和 NH_4NO_3 等。

C. 緩衝劑

緩沖劑一般是由弱酸和弱酸的酸式鹽組成的。這類

D.陽極去極化劑

陽極去極化劑是指在電解時能使陽極電位變負、促進陽極活化的物質。

E.添加劑

添加劑為了改善電鍍溶液性能和鍍層質量，往往在電鍍溶液中加入少量的某些有機物，這些物質叫做添加劑。

(a) 光亮劑(Brighteners)

它能使鍍金屬光亮。電鍍液中含幾種光亮劑時，根據光亮劑的基質及電鍍中得性質、作用和對鍍金屬影響等，分成初級光亮劑、次級光亮劑、載體光亮劑和輔助劑等。

(b) 整平劑(Smooth modifiers)

它是能使鍍件的微觀谷處比微觀峰處鍍取更厚金屬能力的添加劑。

(c) 潤濕劑(Wetting agents)

他是降低電極溶液間界面張力，使溶液易於在電極表面展開的添加劑。

(d) 應力消除劑(Stress remove)

它是能降低鍍金屬的內應力，提高鍍金屬的韌性的添加劑。

(e) 電鍍細化劑(Plating thin)

使電鍍金屬結晶更為細緻的添加劑。

除有機添加劑外，還有某些無機添加劑。隨著電鍍工藝的發展，添加劑的應用極其廣泛，品種也逐漸增多，它在電鍍工業中佔有特殊重要的地位。

2-5 非等面向蝕刻

單晶矽有利於做非等向性蝕刻，主要因為單晶晶圓具有精密的三維構造，其與鑽石有相同晶格結構。以立方體的卡氏坐標來標定某原子可以位於晶格的角隅或處於立方體的中央。

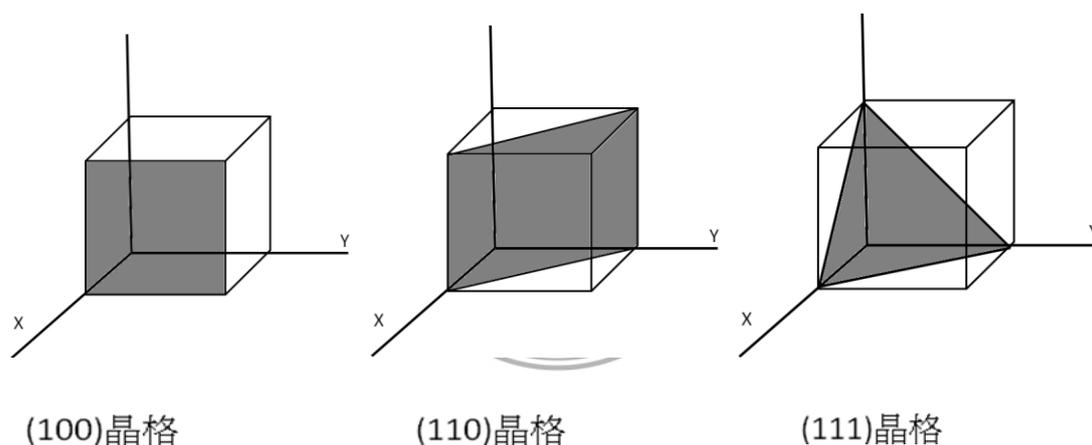


圖 2-5 矽晶格構造晶面示意圖

2-6 多孔矽 I-V 特性

多孔矽試片兩端的電流與電壓對於多孔矽的電化學反應有密切的關係。大多研究把多孔矽比喻成 Schottky diode[35]，表示 P 型、N 型半導體具有 I-V 性質，以 P 型半導體基板來看，給予正偏壓後馬上具有電解電流產生，給予負偏壓則不產生電流。N 型半導體基板則是相反，給予正偏壓不易電流需照光，負偏壓則立刻出現電流。

2-6-1 P 型基板

P 型表示正電的意思，在半導體基板中參與導電主要是帶正電的電洞，即參入三價元素如硼、銦等元素，如果半導體中三價元素占大多數即稱為 P 型半導體基板。

首先給予正偏壓，造成表面矽溶解，低電壓時孔洞產生在高電壓僅發生拋光效應，其具有順向 Schottky diode，I-V 圖形指數上升。有兩個電流的峰值，一般而言是氧化物增加時造成電流急降所引起。

給予負偏壓，沒有矽原子的溶解，矽晶片負偏壓是完全的惰性。替代矽原子的是氫氣釋放，且形成反向的 Schottky diode，需照光產生

光電流電流強度和照光強度成正比。

2-6-2 N 型基板

N 型表示負電的意思，在半導體中參與導電的主要是帶負電電子，這些電子來自半導體”施體”物質。所謂施體物質就是參入物質能夠提供電子而改變半導體的導電性質。如半導體加入五價元素砷、磷等元素，在半導體含量中若這些元素占大多數，則為 N 型半導體基板。

首先給予 N 型半導體基板正偏壓，會造成表面矽溶解，低電壓時孔洞會生成，高電壓僅會發生電拋光效應，此時有反向的 Schottky diode，利用照光源來產生光電流，電流強度是光強度以及兩端電壓的函數，若照光下所產生的峰值是因為氧化物的形成[36]。給予負偏壓時，雖馬上產生電流，但並無矽原子的溶解，隨即產生氫氣，具有正向 Schottky diode。