

## n- 型 (100) 矽單晶巨孔洞之電化學研究

林景崎\*、賴建銘、鄭文達、陳威宇、李勝隆

### Electrochemical Study in the Formation of Macro-pores on n-type Si(100)

J. C. Lin\*, C. M. Lai, W. D. Jehng, W. Y. Chen, S. L. Lee

#### 摘 要

本研究主要探討 n- 型 (100) 矽單晶於含酒精氫氟酸溶液中之光電化學行為。研究方法首先採用直流電陽極動態極化法，探討照光強度，氫氟酸濃度等參數對 n- 型 (100) 矽單晶的陽極極化曲線的影響。研究結果顯示：在 n- 型 (100) 矽單晶背面以鹵素燈照射，及提高蝕刻液中氫氟酸濃度，均會增進電化學蝕刻速率。

當氫氟酸濃度與照光強度固定下，在蝕刻溶液中添加酒精會影響矽單晶之陽極腐蝕行為。經由陽極動態極化曲線選取特定電位，針對 n- 型 (100) 單晶矽於照光環境 (50W)，在含不同濃度酒精之 2M 氫氟酸中，同時進行定電位蝕刻與交流阻抗分析，並以掃描式電子顯微鏡觀察其蝕孔之表面型態，結果顯示添加酒精將有助於蝕孔更具平滑性。

關鍵詞：光電化學蝕刻；巨孔洞；陽極動態極化分析；電化學交流阻抗分析。

#### ABSTRACT

The photo-electrochemical behavior of n-type Si (100) in an ethanolic hydrofluoric acid (HF) has been investigated in this work. Dc-potentiodynamic polarization of the silicon, whose backside was lighted with a halogen lamp, was conducted in the HF solution containing ethanol or not. The voltammogram demonstrated that the anodic dissolution rate of the silicon in the HF solution was accelerated by illumination. The dissolution rate was accelerated when the power of illumination intensified and the HF concentration increased.

Addition of ethanol into the HF solution resulted in electro-polishing inside the pits. Potentiostatic dissolution of the silicon, lighted with a halogen lamp (50 W ), was conducted in 2 M HF solution containing various amounts of ethanol at potentials selected from the anodic polarization diagram. Electrochemical impedance spectroscopy was also carried out in the same condition. The surface morphology on the etched silicon under various conditions was examined by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : Photo-electrochemical etching; Macro-pores; Anodic-polarization; Electrochemical impedance spectroscopy

## 1. 前言

Uhler<sup>[1]</sup> 與 Turner<sup>[2]</sup> 在 1950 年代以氫氟酸溶液做晶圓電化學拋光研究，過程中發現多孔矽的製作方法。多孔矽由於具有大的表面與體積比，具有極大應用潛力，因而引起廣泛的研究。在 1990 年前，單晶矽的電化學蝕刻研究，大多著重於晶圓的減薄、多孔層 (porous layer) 的形成機理探討及其相關應用。近十幾年來，多孔矽已被廣泛地運用於微製造與電子元件，除了在微製造過程中被當成犧牲層 (sacrificial layer)<sup>[3-4]</sup> 外，多孔矽也經常被應用於許多領域，如微機電系統 (Micro-electro- mechanical System, MEMS)<sup>[5-10]</sup>，薄膜技術 (membrane techniques)<sup>[11-15]</sup>，感測器 (Sensors)<sup>[16-17]</sup>，光電晶體 (photonic crystals)<sup>[18-22]</sup>，和取代 SOI (Silicon-on-Isolated) 之 SON 新技術 (Silicon-on-Nothing)<sup>[23]</sup> 等等。

製作多孔矽層的方法大致可分成三種：(1) 乾蝕刻法 (Dry etching)；(2) 濕蝕刻法 (Stain etching)；(3) 電化學蝕刻法 (Electrochemical etching)。由於電化學蝕刻法具有低成本、高產能、易控制、較高蝕刻速率與較平滑孔壁優點，因此最常被運用在多孔矽的製作。

1996 年 Lehmann<sup>[24]</sup> 曾使用電化學蝕刻法得到多孔矽，並依照孔洞直徑尺寸將多孔矽分類成巨孔 (Macro-porous; >50 nm)、介孔 (Meso-porous; 2~50 nm) 與微孔 (Micro-porous; <2 nm)，並由其他實驗得知：必須在特定的條件下 (較高阻值之 n-type Si 且需照光)，才能得到孔徑大於 50nm 之巨孔洞 (Macro-porous)。在利用電化學蝕刻法製備多孔矽時，若添加酒精於氫氟酸蝕刻液中，可以得到光滑之孔壁。有學者指出：添加酒精可以促進氟離子滲透至蝕孔內之能力並抑制氫氣泡之形成<sup>[25]</sup>，但並無證據。此外，於電化學蝕刻過程中，酒精是否介入反應，也不清楚。

為了研究矽基材在含酒精之氫氟酸溶液中蝕刻巨孔洞之行為，本研究中將 n 型 (100) 矽單晶置於含酒精氫氟酸溶液中，利用直流電陽極動態極化法與交流電阻抗頻譜法進行研究，探討氫氟酸濃度與

照光強度在電化學蝕刻過程中之影響，並瞭解酒精在電化學蝕刻過程中所扮演之角色。

## 2. 實驗

### 2.1 試片準備

本研究選用 n- 型 (100) 矽單晶 4 吋晶圓，阻值為 4~7  $\Omega$ -cm 做為基材。經 RCA 標準步驟清洗後，切割成 10x10 mm<sup>2</sup>。在進行實驗前，所有的試片均經過簡易之清洗手續，以去除矽表面之有機物、微粒與自生氧化層。其清洗步驟如表 1 所示。

### 2.2 實驗設備

以鐵氟龍 (PTFE) 塊材加工製成內容積為 150 ml 之蝕刻槽，並開一面積為 64 mm<sup>2</sup> 小孔，作為試片於蝕刻時與蝕刻液之有效接觸面積。

將試片置於陽極，陰極為白金片 (99.99%)，參考電極為甘汞電極套上一塑膠鹽橋，以 AutoLab PGSTA30 供應並監測實驗之電位、電流。並在試片背面距離 10 mm 處，以最大功率為 50W 且可調整功率之鹵素燈照射，探討照光之影響。其實驗裝置如圖 1 所示。

### 2.3 蝕刻液調配

本研究中所採用之蝕刻液是以氫氟酸水溶液 (Nihon Shiyaku Industries, LTD. Extra Pure Reagent, 49wt%)，酒精 (Nihon Shiyaku Industries, LTD. Extra Pure Reagent, 99.5 vol.%) 所調配而成。其濃度在結果中標示說明。

### 2.4 實驗方法

實驗流程圖如圖 2 所示，首先以直流陽極動態極化法探討照光強度、氫氟酸濃度對電化學蝕刻之影響，陽極動態極化法所採用之掃瞄速率為 5mV/sec，所得之數據以線性之座標 (I-V 曲線) 表示，並就極限電流密度 ( $i_{lim}$ ) 與 I-V 曲線斜率 (1/Rp) 兩參數進行比較討論。

其次，在探討電解液中含酒精對電化學蝕刻之

影響時，同樣利用陽極動態極化法先取得如下之參數：半波電位 ( $E_{p2}$ )、極限電位 ( $E_{limi}$ )、極限電流密度 ( $i_{limi}$ ) 與曲線之斜率 ( $1/Rp$ )，相互比較，之後再利用交流阻抗頻譜研究，推斷電化學蝕刻之機制。交流阻抗頻譜圖之數據以合理之等效電路模擬。在交流阻抗頻譜法實驗中，分別輸入  $E_{p2}$ 、 $E_{limi}$  之電位並疊加一正弦波 (振幅  $\pm 50mV$ ) 進行定電位蝕刻，以量測電流。掃描頻率範圍在  $1M\ Hz \sim 0.01Hz$ ，完成一次掃描需時約 720 秒。

矽單晶在經過 3h 定電位蝕刻後，其蝕孔之表面型態以 SEM (S3500, Hitachi. Co.) 觀察。

## 3. 結果

### 3.1 不同照光強度之下 I-V 曲線分析

圖 3 為 n-type Si (100) 在 2M 氫氟酸溶液中，分別以 (A) 0W (B) 25W (C) 50W 之照光強度自背面照射，進行陽極動態極化掃描之結果。圖 3 之結果顯示：陽極電流密度隨電位增加而增高，當電位增至一定值後，陽極電流密度增加而成高原狀態，對應起始電位稱為極限電位 ( $E_{limi}$ )，此高原之電流密度稱為極限電流密度 ( $i_{limi}$ )。

從圖 3 中發現：極限電流密度隨照光強度增加而增大；I-V 曲線中活化區之斜率 ( $1/Rp$ ) 隨照光強度增加而增大，即  $Rp$  減小。試片在 50W 照光強度下，其極限電流密度約為未照光之 210 倍 ( $0.02$  增加至  $4.2\ A/m^2$ )，斜率約 290 倍 ( $0.00000712$  增加至  $0.00208\ A/m^2V$ )。因此，試片照光有利於電化學蝕刻之加速。

在照光下之陽極動態極化掃描後，試片周圍觀察到氣泡存在，Zhang 有類似之發現，他認為矽溶解會伴隨生成氫氣<sup>[26]</sup>。

### 3.2 不同氫氟酸濃度下之 I-V 曲線分析

圖 4 為試片在 50W 照光強度下，分別於 (A) 2M, (B) 5M, (C) 8M, (D) 10M 之氫氟酸溶液中，進行陽極動態極化掃描之結果。圖 4 之曲線與圖 3 相似，陽極電流密度隨著電位增加而增大，且電位增加至極限電位後，電流密度亦達極限電流值。當氫

氟酸濃度增加，其極限電流密度隨之增加；I-V 曲線中活化區之斜率 ( $1/Rp$ ) 隨氫氟酸濃度增加而增大，即  $Rp$  減小。

由圖 4 中得知：在 50W 照光強度下，2M 氫氟酸對應之極限電流密度為  $4.2\ A/m^2$ ，在氫氟酸濃度增至 5、8、10M 後，其極限電流密度在 2M 條件下增大 1.86 倍，2.90 倍及 4.33 倍。其對應之斜率則增加 1.12 倍，1.48 倍及 2.18 倍。因此增加氫氟酸濃度將加速蝕刻反應之進行。比較圖 3 與圖 4 之結果，顯然照光比增加氫氟酸濃度更具加速效果。

### 3.3 不同酒精濃度下之 I-V 曲線分析

圖 5 為試片在 50W 照光強度下，於含 (A) 0M, (B) 5M, (C) 10M, (D) 15.8M 酒精之 2M 氫氟酸溶液中，進行陽極動態極化掃描之結果。圖 5 之 I-V 曲線與圖 3，圖 4 相似，在掃描初期增加電位其陽極電流密度增加，且陽極電流密度會趨於穩定。圖 5 得知：極限電流密度 ( $A/m^2$ ) 隨酒精濃度增加而增加，依次為  $4.2$  (without EtOH)  $< 6.2$  (5M EtOH)  $< 7.6$  (10M EtOH)  $< 11.7$  (15.8M EtOH)。反之，圖 5 中活化區的斜率隨著酒精濃度增加而減小，換言之，酒精濃度增加，極化電阻增大，蝕刻反應受到阻礙。

### 3.4 不同酒精濃度下之交流阻抗頻譜分析

#### 3.4.1 無添加酒精

圖 6(a) 為試片在 50W 照光強度下，於 2M 氫氟酸溶液中，施加電位為  $E_{p2}$  所得之電化學交流阻抗頻譜圖。在圖 6(a) 中有明顯的三個電容之迴圈，在最高頻的電容迴圈與空間電荷層 (Space Charge Layer) 的阻抗有關，然而在此空間電荷區之訊號偏差很大 (等效電路模擬誤差很大)，導致無法估計溶液電阻 ( $R_{\Omega}$ ) 與 SCL 電容值。第二個電容迴圈與電雙層 (Double Layer) 阻抗有關；第三個電容迴圈則可能與氧化層 (Oxide Layer) 有關。在此 Nyquist 圖中尚可觀察到一電感迴圈於第四象限出現，代表氟離子或蝕刻反應所產生之溶解性矽中間物 (intermediate)，在矽表面所造成之吸附、脫附之鬆弛現象。

基於蝕刻後之試片為多孔表面，其電化學交流阻抗頻譜圖之等效電路模擬應以並聯較串聯方式合理，如圖 7 所示。圖 7 中最外層之  $R_{\Omega}$ 、 $C_{sp}$  與  $R_{sp}$  分別代表溶液電阻、SPL 之電容與電阻，然而這些阻抗均與實際情況有很大之偏差，因此暫不討論；而第二層中  $C_{dl}$ 、 $R_{ct}$  代表 Double Layer (DL) 之界面電容與電荷交換電阻，經模擬結果，其  $C_{dl}$  約為 1.32  $\mu F$ ， $R_{ct}$  為 54.94  $\Omega$ ；第三層代表氧化層的電容與電阻，分別以  $C_{ox}$  與  $R_{ox}$  表示之，經模擬所得之  $C_{ox}$  為 4.9 mF， $R_{ox}$  為 17.32  $\Omega$ ；在等效電路最內層為鬆弛現象之電感阻抗 (以  $L$ ， $R_L$  表示)，其電感值為 40 L，電阻值為 176.8  $\Omega$ 。

圖 6(b) 為對應於圖 6(a) 條件之電化學交流阻抗頻譜圖，但施加電位較高 (為  $E_{limit}$ )。圖 6(b) 之圖形類似圖 6(a)，但在低頻區數據較散亂，導致氧化層阻抗與鬆弛現象之電感均無法估計，推測此時蝕刻電位較高 ( $E_{limit} > E_{p2}$ )，伴生之氫氣濃度亦高，干擾阻抗之量測所致。圖中高頻偏差仍然存在，因此 SPL 之阻抗亦無法推估。此時只能定性判斷：第一個電容迴圈為 SPL 所造成，而第二個電容迴圈則與電雙層有關。其等效電路圖則同樣如圖 7 所示。DL 之電容與電阻，經模擬結果，其  $C_{dl}$  為 9.15 nF， $R_{ct}$  約為 425  $\Omega$ 。

### 3.4.2 含 5 M 酒精

圖 8(a) 為試片在 50W 的照光強度下，於含 5M 酒精之 2M 氫氟酸溶液中，施加電位為  $E_{p2}$ ，所得之電化學交流阻抗頻譜圖。在圖中可明顯地看出兩個電容迴圈與兩個電感行為。第一個電容行為與 SPL 有關，且同樣有高頻訊號偏差之現象。第二個電容迴圈則代表電雙層之阻抗。在兩個電容迴圈之後，緊接著兩個電感之行為，一為氟離子或蝕刻反應過程中產生之溶解性矽中間物，在電極表面吸附脫附有關；另一電感行為則推測與酒精有關。此一交流阻抗頻譜圖可以用圖 9 之等效電路模擬之。等效電路模擬結果顯示： $C_{sp}$ ， $R_{sp}$  與  $R_{\Omega}$  分別代表 SPL 之電容、電阻與溶液電阻，這些阻抗均存在很大之誤差；而  $C_{dl}$ ， $R_{ct}$  代表 DL 之電容與電阻，經模擬結果，其  $C_{dl}$  約為 1.03  $\mu F$ ， $R_{ct}$  為 196.5  $\Omega$ ；在等效電

路最內層有關於吸附現象之兩個電感阻抗則分別以  $L_1$ ， $R_{L1}$  與  $L_2$ ， $R_{L2}$  表示，經模擬後其值如下： $L_1=1.029$  L， $R_{L1}=69.39$   $\Omega$ ， $L_2=172.8$  L， $R_{L2}=81.29$   $\Omega$ 。

圖 8(b) 為對應於圖 8(a) 條件之電化學交流阻抗頻譜圖，但施加電位較高 (為  $E_{limit}$ )。與圖 6(b) 有同樣之情況，但在低頻區數據較散亂，導致鬆弛現象之電感無法估計。圖中高頻偏差仍然存在，因此 SPL 之阻抗亦無法推估。此時只能定性判斷：圖 8(b) 中兩個電容迴圈分別與 SPL、電雙層有關。其等效電路圖則同樣如圖 9 所示。經模擬結果，其  $C_{dl}$  約為 13.1 nF， $R_{ct}$  約為 1059  $\Omega$ 。

### 3.4.3 含 10M 酒精

圖 10(a) 為試片在 50W 的照光強度下，含 10M 酒精之 2M 氫氟酸溶液中，施加電位為  $E_{p2}$ ，所得之電化學交流阻抗 Nyquist 圖。圖 10(a) 之阻抗頻譜，與圖 8(a) 相似，同樣有高頻區 SPL 電容迴圈及高頻訊號偏差之現象、中頻區電雙層阻抗所造成之電容迴圈以及在低頻區的兩個電感之行為，分別與矽溶解中間物與酒精有關，此一交流阻抗頻譜圖同樣可以以圖 9 之等效電路模擬。等效電路模擬結果顯示： $C_{sp}$ ， $R_{sp}$  與  $R_{\Omega}$ ，仍存在很大之誤差導致無法解析；其餘之阻抗經模擬後，結果顯示： $C_{dl}=0.47$   $\mu F$ ， $R_{ct}=547.2$   $\Omega$ ， $L_1=0.1785$  L， $R_{L1}=23.14$   $\Omega$ ， $L_2=208.5$  L， $R_{L2}=70.41$   $\Omega$ 。

圖 10(b) 為對應於圖 10(a) 條件之電化學交流阻抗頻譜圖，但施加電位較高 (為  $E_{limit}$ )。圖 10(b) 之圖形與圖 8(b) 類似，同樣具有低頻區數據的散亂與高頻區訊號之偏差。此時只能定性判斷：兩電容迴圈分別與 SPL 阻抗、電雙層阻抗有關。圖 10(b) 對應之等效電路圖，如圖 9 所示。經模擬結果：電雙層造成之  $C_{dl}$  約為 13.9 nF， $R_{ct}$  約為 2019  $\Omega$ 。

### 3.4.4 含 15.8M 酒精

圖 11(a)(b) 分別為試片在 50W 照光強度下，含 15.8M 酒精之 2M 氫氟酸溶液中，施加電位為 (a)  $E_{p2}$  與 (b)  $E_{limit}$  之電化學交流阻抗頻譜圖。圖 11(a) 與 (b) 之圖形類似，有一明顯之電容迴圈，推測此迴圈



是包含 SPL 與電雙層兩個阻抗，高頻偏差仍然存在，因此 SPL 之阻抗亦無法推估。在低頻區數據均散亂，導致鬆弛現象之電感均無法估計，推測此時蝕刻電位較高 ( $E_{p/2}=1.55\text{ V}$ ,  $E_{\text{limit}}=3.45\text{ V}$ )，伴生之氫氣濃度亦高，干擾阻抗之量測所致。圖 11 之交流阻抗頻譜圖對應之等效電路圖如圖 9 所示。等效電路模擬結果顯示：在施加電位為  $E_{p/2}$  下，電雙層造成之  $C_{dl}$  約為  $5.87\text{ nF}$ ， $R_{ct}$  約為  $1284\ \Omega$ 。若在施加電位為  $E_{\text{limit}}$  下，電雙層造成之  $Cdl$  與  $Rct$  分別為  $1.04\text{ nF}$  與  $2090\ \Omega$ 。

圖 12 為利用等效電路模擬，所得之 DL 電荷轉移電阻 ( $R_{ct}$ ) 與酒精濃度之關係圖。圖中顯示：電荷轉移電阻隨酒精濃度增加而增加，此結果與 I-V 曲線分析結果 (圖5) 一致。至於 DL 之界面電容 ( $C_{dl}$ ) 則隨酒精濃度增加而減少。

### 3.5 含酒精氫氟酸溶液之電阻量測

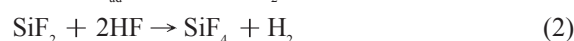
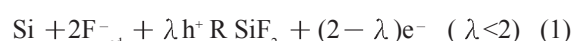
由於三極式交流阻抗頻譜研究在高頻造成之大幅訊號偏差，無法估算溶液電阻 ( $R_{\Omega}$ )，本研究改採溶液電阻直接量測法。利用兩白金片 (面積  $10\times 10\text{ mm}^2$ ，間距  $10\text{ mm}$ )，浸漬於含不同濃度酒精之 2M 氫氟酸溶液中，進行二極式之電化學交流阻抗量測，其實驗裝置示意圖與實驗結果分別如圖 13、圖 14 所示。藉由觀察圖 14，溶液電阻為與實軸之交點，其值分別為  $13.5\ \Omega$  (without EtOH)、 $27.5\ \Omega$  (5M EtOH)、 $83.7\ \Omega$  (10M EtOH) 與  $1146\ \Omega$  (15.8M EtOH)。

### 3.6 蝕刻後之 SEM 表面與蝕孔型態觀察

圖 15 為試片在照光強度 50W 之鹵素燈照射，分別置於 2M 氫氟酸溶液添加 (a)0M, (b)5M, (c)10M, (d)15.8M 酒精混合而成之蝕刻液中，經定電位蝕刻 3h，所施加之電位為  $E_{p/2}$ ，所得之蝕孔剖面之形貌圖。而圖 16 則為相同條件下，施加之電位為  $E_{\text{limit}}$  的情況下，所得之蝕孔剖面之形貌圖。比較圖 15 與 16 發現：在含有酒精之氫氟酸溶液中，電化學蝕刻其蝕孔將較平滑。而在不含酒精的狀況下，其蝕孔有龜裂之情形。

## 4. 討論

根據 Zhang<sup>[26]</sup> 的研究指出：於矽單晶上施予陽極偏壓進行電化學蝕刻，會產生四價矽氟化物的反應，且牽涉到電洞與電子的轉移，其反應式如下：



由式 1 得知，矽溶解反應需電洞參與，然而，本研究所採用之試片為摻雜磷之 n-type Si，主要載子 (major carrier) 為電子，因此在未照光下，不易進行蝕刻反應 (如圖 3，曲線A)。在照光時，矽晶片產生電子電洞對，在施加陽極偏壓造成電子、電洞分離，電洞往試片/蝕刻液介面移動，參與溶解反應，電子則流向電源。當照光強度增加，所產生之電子電洞對的數目增多，相對電洞也較多，故蝕刻反應容易進行，如圖 3 所示。

從 Zhang 所提出的四價矽氟化物反應式 (1)~(3) 中亦可得知：當矽溶解反應進行時，除了電洞之參與外，尚需要氫氟酸參與，因此在同樣的條件下，增加氫氟酸濃度，反應更易進行。

然而，當添加酒精於氫氟酸溶液中，溶液電阻增加，且隨酒精濃度增高電阻更大，即導電度變小，這意味著氟離子的解離量，將隨著酒精濃度增加而減少，造成反應速率變緩，即  $R_p$  (圖5) 與  $R_{ct}$  (圖 12) 增大。此外，因酒精具有極佳之潤濕性，其表面張力 ( $21.8 \times 10^{-3}\text{ N/m}$ ) 比水 ( $75.97 \times 10^{-3}\text{ N/m}$ ) 小，在蝕刻過程中容易將氫氟酸帶到蝕孔內部，增加矽溶解反應之機會，故添加酒精會造成極限電流密度增加 (圖5)。

比較圖 6(a)、圖8(a) 與圖 10(a) 發現：添加酒精其 EIS 圖譜在低頻處增加一個電感迴路。藉此推測：酒精存在下，出現另一鬆弛反應，屬於酒精之影響，至於鬆弛反應之詳細內容尚需做進一步研究。然而，在電化學蝕刻過程中酒精的添加促使孔壁平滑度 (如圖16所示)，可能原因有二：一為酒精使矽溶解反應中所產生之氫氣泡細化<sup>[25]</sup>，氫氣泡不

易吸附於試片表面或蝕孔內，一旦氫氣泡累積到臨界大小，會脫離蝕孔或試片表面釋出，此時產生一應力，導致蝕孔表面龜裂；此外，酒精與矽表面是否有界面反應仍需深入研究。

## 5. 結論

1. 直流電陽極動態極化法可以用來評估 n-type Si (100) 矽單晶於氫氟酸蝕刻液中，蝕刻進行之速率。
2. n-type Si (100) 矽單晶於氫氟酸系統中，隨著照光強度增加，能參與反應之電洞也增加，因而矽溶解速率增大。
3. 在照光條件下，氫氟酸濃度在 2M 到 10M 的濃度範圍，增加氫氟酸濃度將有利於蝕刻反應之進行。
4. 藉由 I-V 曲線與電化學交流阻抗法之分析，含酒精之氫氟酸溶液，隨酒精濃度增加至 10M，雖然極化電阻與電荷轉移電阻增加，但極限電流密度也增大，同樣在  $E_{p/2}$  下含酒精蝕刻液蝕刻速率較高。
5. 由電化學交流阻抗頻譜，添加酒精其 EIS 圖譜在低頻處增加一個電感迴路，為酒精造成之鬆弛反應。
6. 含酒精之蝕刻液促進使蝕孔平滑，與酒精降低表面張力有關。

## 誌謝

本研究承蒙國科會計畫編號 NSC91-2622-E-008-028-CC3 經費補助，特此致謝。

## 參考文獻

1. A. Uhler, *Bell Syst. Techn. J.*, 35 (1956) 333.
2. D. R Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 653.
3. P. Steiner, A. Richter, and W. Lang, *J. Micromech. Microeng.*, 3 (1993) 32.
4. T. E. Bell, P. T. J. Gennissen, D. DeMunter, and M. Kuhl, *J. Micromech. Microeng.*, 6 (1996) 361.
5. V. Lehmann and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 653.
6. V. Lehmann, W. Honlein, R. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, and J. Willer, *Thin Solid Films*, 276 (1996) 138.
7. T. Laurell, L. Wallman, and J. Nilsson, *J. Micromech. Microeng.*, 9 (1999) 369.
8. H. Ohji, P.J. Trimp, and P.J. French, *Sens. Actuators A*, 73 (1999) 95.
9. H. Ohji, P. T. J. Gennissen, P. J. French, and K. Tsutsumi, *J. Micromech. Microeng.*, 10 (2000) 440.
10. J. A. Walker, *J. Micromech. Microeng.*, 10 (2000) R1.
11. J. von Behren, L. Trubeskov, and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 1662.
12. M. K. Koukou, N. Papayannakos, N. C. Markatos, M. Bracht, N. M. Van Veen, and A. Roskam, *J. Membr. Sci.*, 155 (1999) 241.
13. A. R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, A. Tagliani, G. C. Cardinari, F. Corticelli, and M. Marisaldi, *J. Porous Mater.*, 7 (2000) 197.
14. K. J. Chao, S. C. Kao, C. M. Yang, M. S. Hseu, and T. G. Tsai, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (2000) 489.
15. A. M. Rossi, G. Amato, L. Boarino, and C. Novero, *Mater. Sci. Eng.*, B69-70 (2000) 66.
16. R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G. C. Cadinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, and F. Cavani, *Sens. Actuators A*, 74 (1999) 1.
17. C. M. A. Ashruf, P. J. French, P. M. Sarro, R. Kazinczi, X. H. Xia, and J. J. Kelly, *J. Micromech. Microeng.*, 10 (2000) 505.
18. U. Gruning, V. Lehmann, S. Ottow, and K. Busch, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 747.
19. S. Rowson, A. Chelnokov, and J. M. Lourtioz, *J. Lightwave Technol.*, 17 (1999) 1989.
20. S. Rowson, A. Chelnokov, and J. M. Lourtioz,

- Electron. Lett.*, 35 (1999) 753.
21. A. Chelnokov, K. Wang, S. Rowson, P. Garoche, and J. -M. Lourtioz, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2943.
22. F. Miller, A. Birner, U. Gosele, V. Lehmann, S. Ottow, and H. Foll, *J. Porous Mater.*, 7 (2000) 201.
23. I. Mizushima, T. Sato, S. Taniguchi, and Y. Tsunashima, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 3290.
24. V. Lehmann, *IEEE*, 1 (1996).
25. A. Halimaoui, in: "Porous Silicon Science and Technology", (Springer- Verlag, Berlin, 1995) p. 33.
26. X. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3750.
- 收到日期：2003 年 7 月 18 日  
 修訂日期：2003 年 10 月 22 日  
 接受日期：2003 年 11 月 28 日

表 1. 試片前處理之清洗步驟。

Table 1 . Cleaning processes.

Steps	Clean Solution	Clean Condition
1	NH <sub>4</sub> OH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1 : 1	Ultrasonic cleaning for 5min
2	EtOH (99.5 vol. %)	Ultrasonic cleaning for 5min
3	HF (1wt.%)	Immersing 20 sec

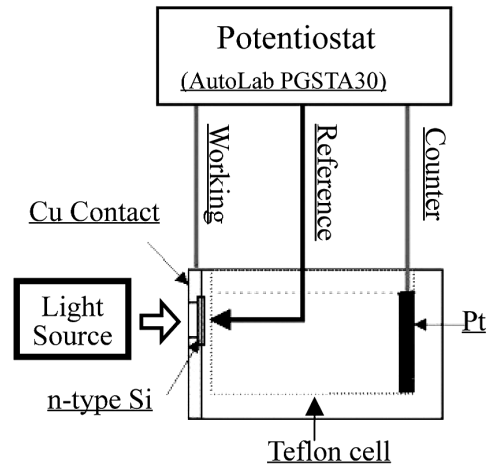


圖 1. 實驗裝置圖。

Figure 1 Apparatus for electrochemical study.

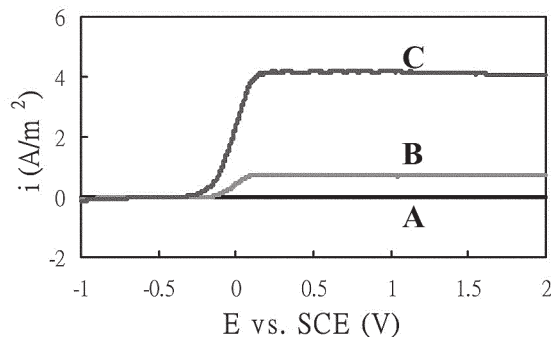


圖 3. 試片在2M HF 溶液中，以(A) 0W (B) 25W (C) 50W之照光強度自背面照射，陽極動態極化掃瞄結果。

Figure 3. The electrochemical behavior of n-type silicon in 2M HF solution with an illumination intensity of (A) 0W (B) 25W (C) 50W.

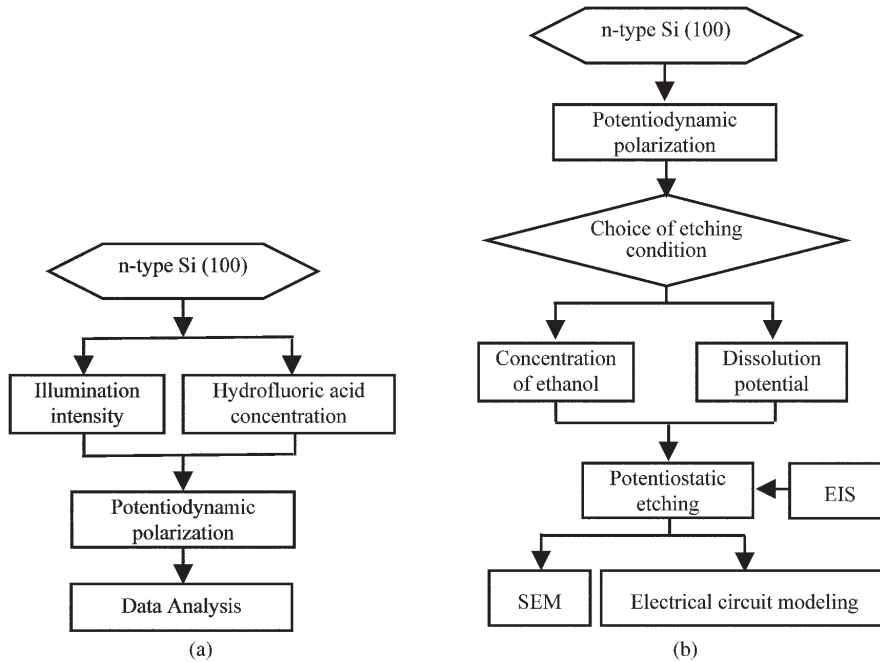


圖 2 (a) 照光強度與氫氟酸濃度影響蝕刻之研究流程圖；(b) 酒精影響電化學蝕刻之研究流程圖。  
 Figure 2 (a) Flow chart for effect of illumination and HF concentration in electro- chemical etching; (b). Flow chart for effect of EtOH concentration in electrochemical etching.

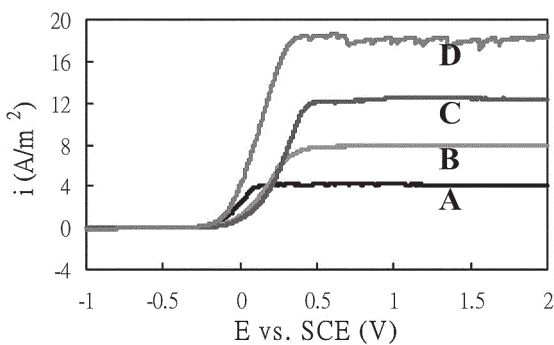


圖 4. 試片在50W的照光強度下，分別浸泡於 (A) 2M, (B) 5M, (C) 8M, (D) 10M HF 溶液中，陽極動態極化掃描結果。  
 Figure 4. The electrochemical behavior of n-type silicon in (A) 2M (B) 5M (C) 8M (D) 10M HF solution with an illumination intensity of 50W.

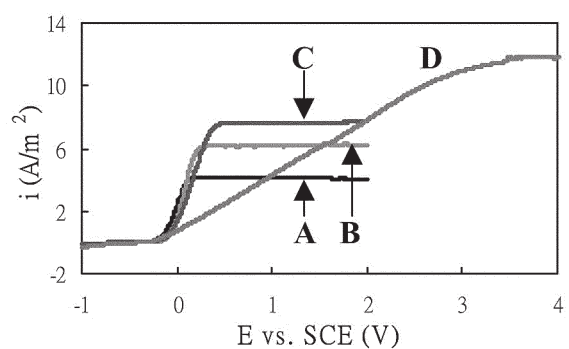


圖 5. 試片在50W的照光強度下，浸漬於含 (A)0M (B)5M (C)10M (D)15.8M 酒精之2M HF 溶液中，陽極動態極化掃描結果。  
 Figure 5. The electrochemical behavior of n-type silicon in 2M HF containing (A) 0M (B) 5M (C) 10M (D) 15.8M EtOH solution with an illumination intensity of 50W.



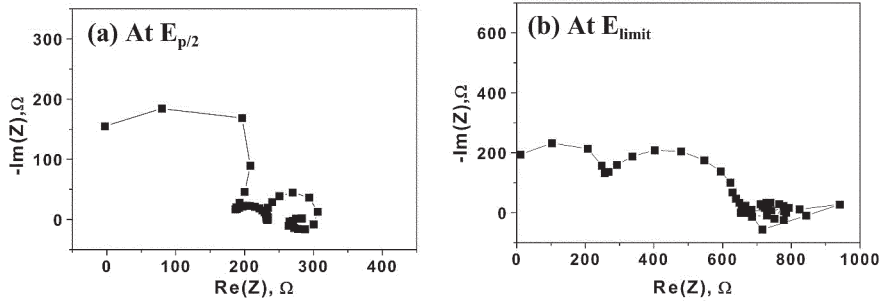


圖 6. 試片在50W照光強度下，於2M HF溶液中，施加電位為 (a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ 之交流阻抗研究所得之Nyquist圖。

Figure 6. The Nyquist plots of n-type silicon in 2M HF solution with an illumination intensity of 50W at applied potential of (a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ .

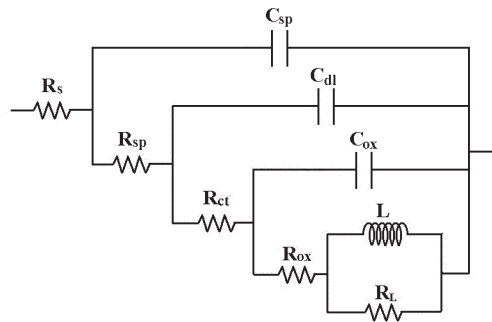


圖 7. 模擬圖6之電化學交流阻抗頻譜圖之等效電路圖。

Figure 7. The equivalent circuits produced for different applied bias in 2M HF without EtOH solution.

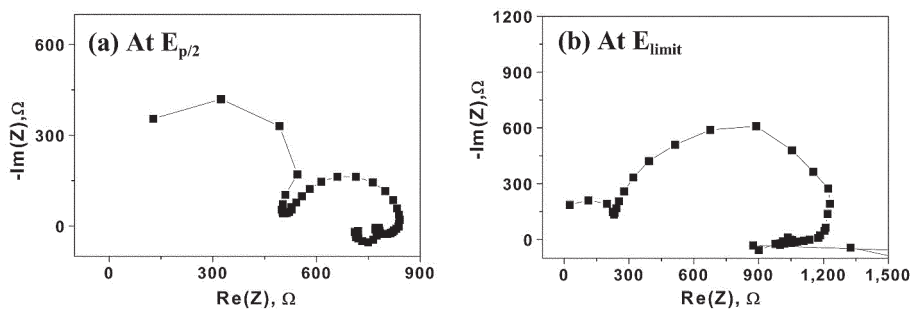


圖 8. 試片在50W的照光強度下，於含5M EtOH之2M HF 溶液中，施加電位為(a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ ，所得之電化學交流阻抗頻譜圖。

Figure 8. Nyquist plots of n-type silicon in 2M HF/ 5M EtOH solution with an illumination intensity of 50W at applied potential of (a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ .

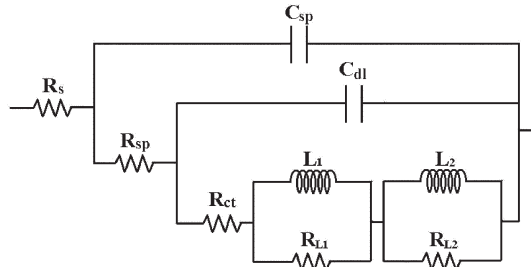


圖 9. 模擬含酒精之氫氟酸溶液之電化學交流阻抗頻譜圖之等效電路圖。  
 Figure 9. The equivalent circuits produced for different applied bias in 2M HF containing EtOH solution.

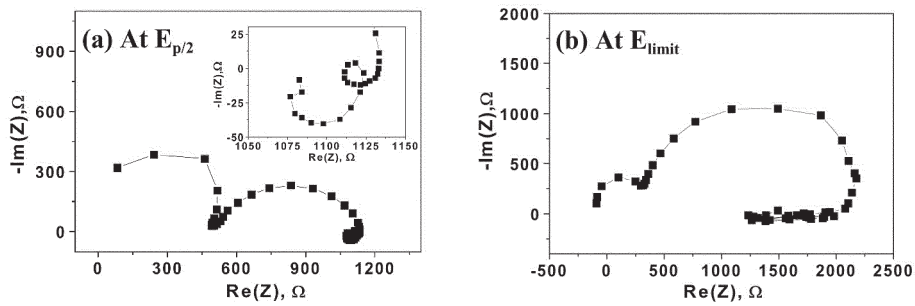


圖 10. 試片在50W的照光強度下，於含10 M EtOH之2M HF溶液中，施加電位為(a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ ，所得之電化學交流阻抗頻譜圖。  
 Figure 10. Nyquist plots of n-type silicon in 2M HF/ 10M EtOH solution with an illumination intensity of 50W at applied potential of (a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ .

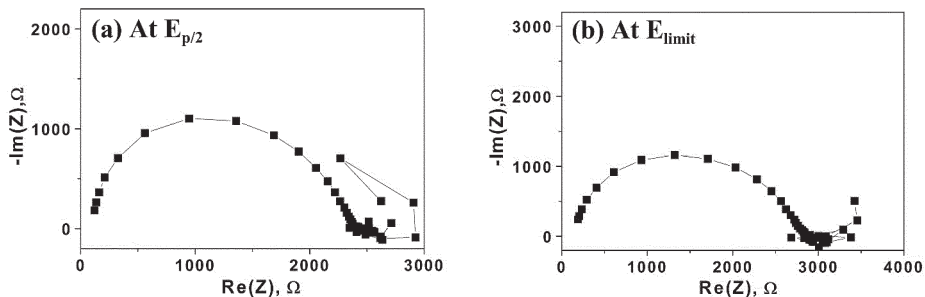


圖 11. 為試片在50W的照光強度下，於含15.8M EtOH之2M HF溶液中，施加電位為(a)  $E_{p/2}$ 與(b)  $E_{limit}$ 之電化學交流阻抗頻譜圖。  
 Figure 11. Nyquist plots of n-type silicon in 2M HF/ 15.8 M EtOH solution with an illumination intensity of 50W at applied potential of (a)  $E_{p/2}$  (b)  $E_{limit}$ .

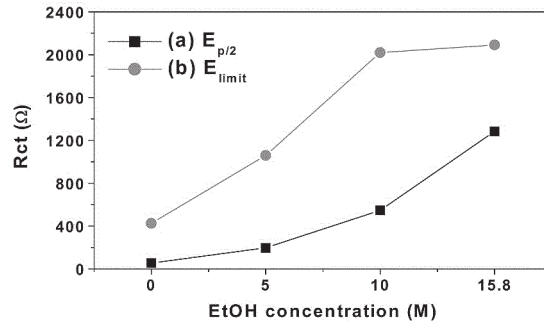


圖 12. 由EIS求出之電荷轉移電阻(Rct)與蝕刻液中酒精濃度之關係圖。  
Figure 12. The effect of EtOH on Rct in 2M HF solution with an illumination of 50W at applied voltage of (a) $E_{p/2}$  (b) $E_{limit}$ .

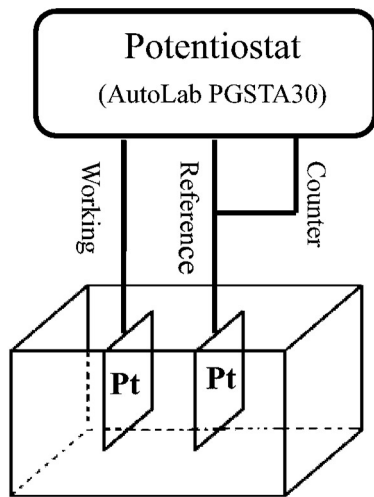


圖 13. 量測溶液電阻所採用之實驗裝置示意圖。  
Figure 13. Apparatus of electrochemical set-up for measure R Ω (resistance of electrolyte).

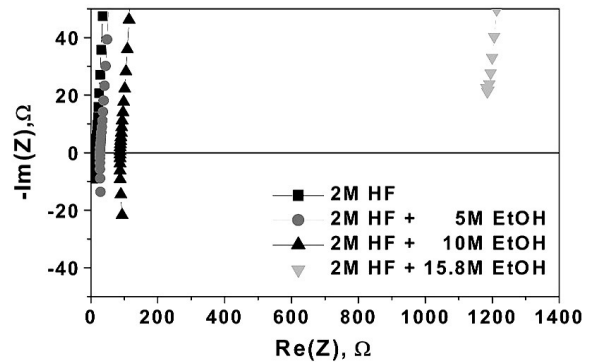


圖 14. 含酒精氫氟酸溶液之電阻量測結果。  
Figure 14. Nyquist plots for extrapolation of conductivity in 2 M HF solution containing various concentration of ethanol, the resistance of solution is obtained at the intersection point of the X-axis ( $y=0$ ).

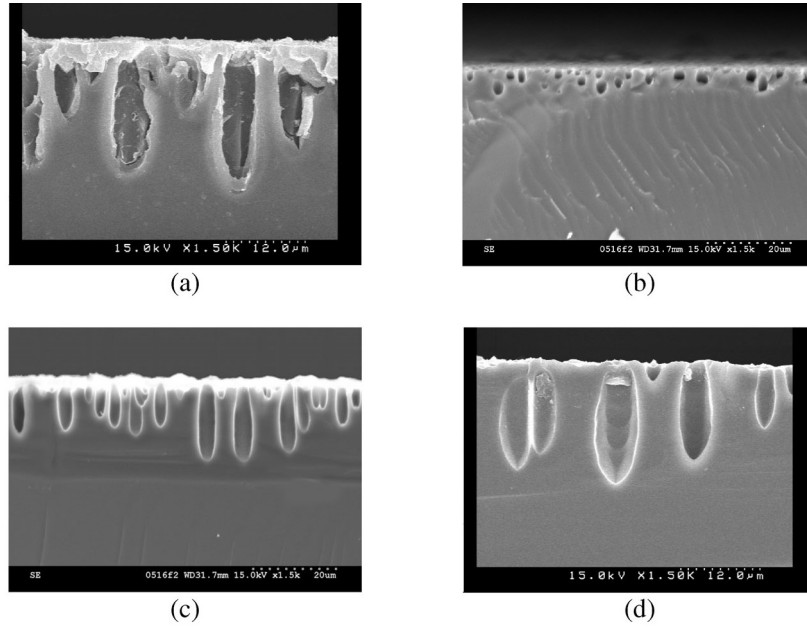


圖 15. 試片在50W照光強度下，於含(a)0M (b)5M (c)10M (d)15.8M EtOH之2M HF溶液中，經定電位 $E_p/2$  蝕刻3h，所得之蝕孔剖面之形貌圖。  
Figure 15. The cross-section of the SEM micrographs for n-type silicon at  $E_p/2$  etched potentiostatically for 3h in 2M HF containing (a) 0M (b) 5M (c) 10M (d) 15.8M EtOH solution with an illumination of 50W.

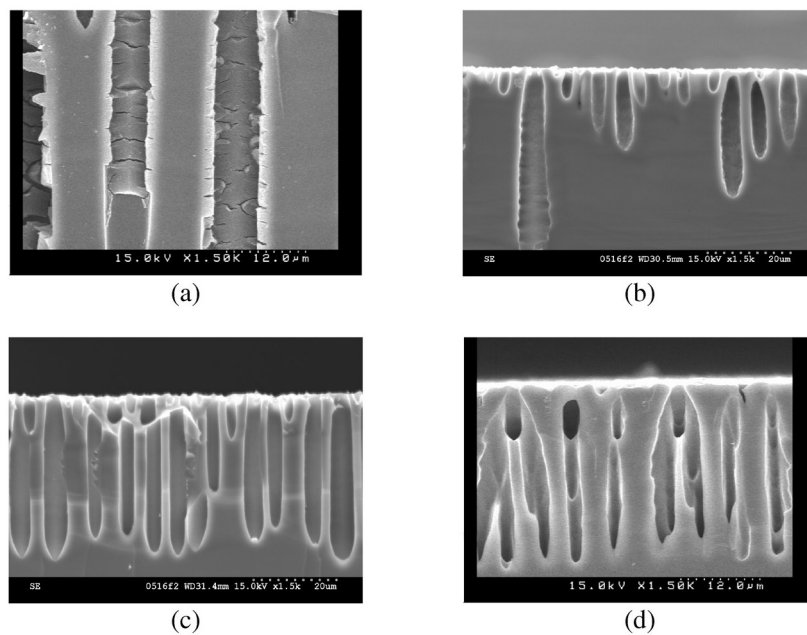


圖 16. 試片在50W照光強度下，於含(a)0M (b)5M (c)10M (d)15.8M EtOH之2M HF溶液中，經定電位 $E_{limit}$  蝕刻3h，所得之蝕孔剖面之形貌圖。  
Figure 16. The cross-section of the SEM micrographs for n-type silicon at  $E_{limit}$  etched potentiostatically for 3h in 2M HF containing (a) 0M (b) 5M (c) 10M (d) 15.8M EtOH solution with an illumination of 50W.