

光電化學蝕刻反應下 n 型 (100) 矽與氫氟酸 溶液界面間之能帶圖研究

鄭文達*、林景崎

Energy Bands for the Interface between n-type Si (100) and HF Solution in the Photoelectrochemical Etching Reaction

Wern-Dare Jehng*, Jing-Chie Lin

摘 要

本研究之目的在建立不同照光強度下 n-Si / HF 界面平衡的能帶圖，並配合不同偏壓下的光電流 - 時間曲線圖，推導出照光與偏壓對 Si/HF 電化學蝕刻系統之影響。n 型矽/氫氟酸界面間能帶圖之建立，乃藉由量測在 HF 蝕刻液中 n-Si 的開路電位 (Open circuit potential, OCP) 與平坦電位 (Flatband voltage; V_{fb}) 後，依據半導體能帶中 E_f (Fermi energy) 與 E_c (Conduction band energy)、 E_v (Valence band energy) 的位置，而描繪出能帶定量關係圖。實驗結果顯示：在黑暗中施正偏壓於 n-Si / HF 系統，其電化學蝕刻速率極慢，此系統經照光後其電化學蝕刻速率會大幅提升；當光的功率固定時，蝕刻反應會隨正偏壓增加而加速，但施加的正偏壓超過一臨界範圍後，其蝕刻之反應速率維持定值，並不隨正偏壓的增加而加快。

關鍵詞：能帶圖；矽蝕刻；光電化學；氫氟酸。

ABSTRACT

The aim of this work is to construct an energy band diagram for the electrochemical etch of n-Si(100) in hydrofluoric acid in the absence and presence of illumination. Experimental measurements of the open circuit potential (OCP) and Flatband voltage (V_{fb}) were combined with theoretical calculation of the conduction band (E_c), valence band (E_v) and Fermi level energies (E_f) to establish the band diagram. By means of diagrams established and kinetic data measured we successfully estimated the activation energy of the photoelectrochemical reaction and explored the singular and combinative effect of illumination and electrical bias on this reaction. The dissolution rate under an anodic bias of $0.250 V_{SCE}$ was extremely low in the dark but it could be speeded up to a few tenfold when a lamplight from 15 to 45 W was illuminated. For systems illuminated at constant power, the etching rate increased to a plateau and leveled off with an increase of anodic bias.

Keywords: Energy band diagram; Silicon etching; Photoelectrochemical reaction; Hydrofluoric acid.

1. 前言

1956年，美國貝爾實驗室的 Uhler^[1] 以氫氟酸溶液電解拋光矽基板時發現：矽表面在適當條件下經 HF 蝕刻會形成多孔矽。隨後 Archer、Turner 及 V. Lehmann^[2,3] 等人進一步研究發現：經由化學浸蝕 (stain etching)、電化學以及光電化學反應均可蝕刻出多孔矽。多孔矽的用途很多^[4-9]，諸如：發光二極體^[10]、光檢測器^[11]、光壓太陽電池^[12,13]、氣體感測器^[14,15] 等，此外多孔矽尚可用在微機械^[16]、生物感測器^[17]、被動元件^[18] 等。以化學、電化學蝕刻產生多孔矽的模式有：Beal^[19,20]、Dla^[21,22]、Zhang^[23,24] 和 Unagami^[25] models 等四種，然而，他們都只針對反應機制作一般性的探討，關於矽原子在溶解時的詳細化學反應步驟，至今仍有許多疑點。目前，不論在電拋光或是多孔矽的形成情況下，一個較為多數人所接受的模式是：在陽極的初始氧化階段，必須有電洞參與反應，若欲對 n-type 矽基板進行蝕刻，唯有利用照光或提高電壓在矽板上產生多量的電洞，才能促進矽的溶解，生成多孔矽層。有些研究認為多孔矽形成似與導電帶 (conduction band) 的電子注入有關，但迄今尚未有明確之解釋^[26]。本論文嘗試以電子、電洞的能帶理論來解析照光輔助下矽的電化學蝕刻行為。文獻回顧^[27,28] 發現：n-type Si / HF 系統在暗室中之蝕刻電流接近於零，但在可見光照射下蝕刻電流大增，然而這些報告大都僅以直流電化學的伏特-安培圖譜 (Volt-ampere) 法，來討論電化學蝕刻的反應速率，並未以能階的觀點進行討論。Chen 和 Allongue 等人^[29,30] 曾利用能帶圖彎曲的觀念，來探討半導體電極在 KOH、NaOH 下的電化學行為，可是，他們對此一系統的能帶理論並未作深入研究。本篇論文的主旨即在以能帶理論來輔助解析 n 型矽 / HF 系統的光電化學蝕刻行為。

2. 實驗方法

本研究選用 n- 型 (100) 矽單晶 4 吋晶圓，阻值為 4~7 Ω -cm 做為基材。經 RCA 標準步驟^[31] 清洗後，切割成 10x10mm²。實驗之前，所有試片均經過

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。

實驗設備以鐵氟龍 (PTFE) 塊材加工製成內容積為 150 μ m³ 之蝕刻槽，並開一孔洞面積小孔，使試片於蝕刻時與蝕刻液之接觸面積為 64mm²。將試片置於陽極，陰極為白金片 (99.99%)，參考電極採用甘汞電極。試片以不同功率 (0、15W、30W、45W) 之鹵素燈照射，直流電源以恆電位儀 (Potentiostat, AutoLab PGSTA30) 供應並監測實驗中試片之電位、電流。實驗裝置如圖 1 所示。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%) 加入去離子水調配成 2M 濃度。

實驗步驟首先量測 n-type Si 在 HF 蝕刻液中的開路電位 (OCP)，它代表平衡時半導體與溶液的等值費米能階。另外，依據光電流量測法可求得半導體費米能階 (E_f^s) 的平坦電位 (Flatband voltage; V_{fb})^[29]。

首先探討矽半導體與 HF 蝕刻液系統在接觸前之能帶圖，系統中 HF 溶液側的費米能階 (E_f^l) 即為 OCP，而矽半導體側的費米能階 (E_f^s) 則為 V_{fb} 。半導體之導帶位置在費米能階上方 ΔE_{fc} 處；而其價帶位置在費米能階下方 ΔE_{fv} 處，其中 $\Delta E_{fc} = kT \ln(N_c/N_D)$ ； $\Delta E_{fv} = kT \ln(N_v/N_A)$ 。(N_D : n-type 的摻雜濃度； N_A : p-type 的摻雜濃度； N_c : 導帶的有效態密度； N_v : 價帶的有效態密度；k: Boltzman constant； $1kT : 0.0258\text{eV}$)

接著討論矽半導體與 HF 蝕刻液在接觸後此一系統之能帶圖，接觸後平衡溶液側的費米能階位置仍固定在 OCP 處，但半導體側的費米能階則往上或往下移動到與 OCP 呈一水平之直線，半導體內之導帶 (E_c)、價帶 (E_v) 位置會伴隨其費米能階 (E_f^s) 作等量之移動，但半導體 / HF 溶液間界面處之導帶 ($E_{c,s}$) 與價帶 ($E_{v,s}$) 則固定不動，因而形成界面處能帶的彎曲。(參考圖2)

動力學上，量測暗室及照光下於不同偏壓下的電流-時間曲線圖藉以討論照光與偏壓對此蝕刻系統之影響。

矽單晶在經過定電位 (250mV/SCE) 蝕刻 5400

秒狀態後，其蝕孔之表面型態以掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM, S3500, Hitachi Co.) 觀察。

3. 結果

經量測開路電位值 (OCP) 隨照光強度之變化，結果顯示暗室下的 OCP 最高 (-0.330V)，施以照光會使 OCP 向負電位偏移，照光強度由 15W 增至 45W，此系統之 OCP 會由 -0.331V 偏移至 -0.343V。此 OCP 值代表半導體與溶液平衡時的等值費米能階。另外參照文獻 Chen [29] 的方法求取平坦電位 (V_{fb}) 為 -0.4V。

圖 2 為 n-Si/HF 蝕刻系統的能帶圖，圖 2(a) 為 n-Si 與 HF 接觸前各自的能階狀態，圖 2(b) 為 n-Si 與 HF 接觸後平衡狀態下的能帶圖，由能帶彎曲的方式可判讀為蕭基接觸 [32]。

4. 討論

許多文獻 [33] 指出照光或施加偏壓對 n-type Si 有加速蝕刻的效果，本論文特別針對這種說法以能帶理論與實驗數據提出討論。

由於照光強度不同時，能帶圖上電子從溶液流入半導體之能障大小 (OCP 與 $E_{c,s}$ 的電位間距) 也不同，經比較此蝕刻能障 (E_{act}) 得知：在暗室中能障最大，此能障隨照光強度由 15W、30W、45W 依序增加而逐漸減少。這表示照光強度越大，所需克服的反應能障會越小，而有利於蝕刻反應之進行。

由實際蝕刻孔洞型態 (圖3) 得知：試片在不同照光強度下進行蝕刻後，隨照光強度增加下所對應的蝕孔也較深，此一結果再次驗證增強照光強度會增進蝕刻反應。影響 Si/HF 蝕刻的因素茲討論如下：

4.1 照光之影響

圖 4(a) 為不同偏壓下的光電流 - 時間曲線圖，

其中從 0 秒到 50 秒間環境為暗室條件，50 秒到 90 秒間施以 45W 之照光，90 到 120 秒間恢復暗室條件。由圖 4(a) 可發現在 -0.4V 電位下其曲線不受照光影響，究其原因可由空間電荷理論來解釋，由於空間電荷層 (space charge) 的厚度與能帶的彎曲程度有一關係式：

$$W = (2 \varepsilon \varepsilon_0 VB / eN_D)^{1/2} \quad (1)$$

W：空間電荷層的寬度； ε ：半導體的介電常數； ε_0 ：真空中的介電常數；

VB = $E_{c,s} - E_c = E_{v,s} - E_v$ = 能帶彎曲值； N_D ：n-type 的摻雜濃度

由式 (1) 顯示：當能帶彎曲值 VB 越大，空間電荷層寬度 W 也越大，空間電荷層越寬，使照光下半導體可形成電子電洞分離的區域越寬，而獲得越多可供蝕刻反應的電洞數目，空間電荷越窄，將使可供反應的電洞數目減少，甚至當空間電荷層為零 (消失) 時，照光將不會形成可供反應的電子電洞，故推論 -0.4V 為本系統的平台電位，其 VB = 0、空間電荷層 = 0。當施加比平台電位稍正的電壓如 -0.25V / SCE 時，由於能帶開始彎曲而有了 VB 值，空間電荷層也有了一些厚度，於是在 50 秒處照光便有了微弱的光電流產生了，當施加更大的電壓 (如 0V 時)，因能帶彎曲度 VB 值大增，空間電荷層寬度相對的也增加許多後，使照光下半導體可形成電子電洞分離的區域越寬，而產生甚大的光電流來。總之，在相同照光強度下，空間電荷層增大會導致能帶彎曲度增加與光電流值增大，這表示相同照光強度下蝕刻電洞的提供效率由偏壓決定。

4.2 偏壓之影響

由圖 4(a) 可知：在暗室環境下，若僅加大偏壓，其電流值增加很少。一旦在照光環境下，加大偏壓會使電流值大幅增加。由此可推論：蝕刻電洞的提供主要是由照光所致，只施加正偏壓後的電場，並無法提供該系統大量可用的可用電洞。

4.3 照光與偏壓

由以上討論得知照光提供蝕刻反應所需的主要電洞，照光強度越大可形成的極限光電流 i_{limit} 就越大。正偏壓會使 VB 值增大、空間電荷層增大，而提升照光下電子電洞對分離的效率，使形成的極限光電流 i_{limit} 值越大。

圖 4(b) 為不同偏壓下的電流 - 時間曲線圖，其中從 0 秒到 60 秒間環境為暗室條件，60 秒到 120 秒間施以 45W 之照光，由圖 4(b) 可發現光電流有一極限值 i_{limit} ，當無限制加大正偏壓後 (由 1V/SCE~3V/SCE) 其電流值接近一常數值。其原因在於：照光產生的電子電洞對數目一定，雖然施加偏壓會提供較大的空間電荷層範圍，以增加照光電洞之擷取比率，但當施加至一極限偏壓值後，由於照光產生的電洞已被擷取一空，縱使繼續加大電壓也不會有更多的電洞被輸送到半導體介面去，因而呈現極限電流值 i_{limit} 。

5. 結論

1. n-type silicon 與 HF 接觸後之電化學反應程度可藉由能帶圖作評估與驗證。
2. 照光會減小蝕刻能障間距 (Eact) 而有助於蝕刻反應。
3. 照光為蝕刻反應所需電洞的主要提供者，但只單純施加照光而不加偏壓下，因電子電洞對會大量再次復合，故只會產生少量光電流參與蝕刻反應。
4. 只施加偏壓的蝕刻反應度很差，但當配合照光則有極佳的效果。

參考文獻

1. A. Uhler, Bell System, Tech J., 35 (1956) 333.
2. D. R. Turner, J. Electrochem, 105 (1958) 402.
3. V. Lehmann, U. Gruning, Thin Solid Films, 297 (1997) 13.

4. A. G. Cullis and L. T. Canham, Nature, 353 (1991) 335.
5. A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, Surface Science, 254 (1991) 195.
6. I. Sangnes, A. Halimaoui, G. Vincent, and P. A. Badoz, Applied Physic Letter (inpress).
7. C. Tsai, K. H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, Applied Physics Letter, 59 (1991) 2814.
8. C. Tsai, K. H. Li, D. S. Kinosky, R. Z. Qian, T. C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campgell, B. K. Hance, and J. M. White, Applied Physics Letter, 60 (1992) 1770.
9. J. M. Perez, J. Villalobos, Prasad J. Mcneill, R. Cheek, J. Kelber, J. P. Estrera, P. D. Stevens, and R. Glosser, Applied Physics Letter, 61 (1992) 563.
10. Axel Richer, IEEE electron device letter, 12 (1991) 691.
11. G. Smestad and H. Ries, Solar Energy Materials and Solar Cells, 26 (1992) 563.
12. G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender, and E. Bucher, Solar Energy Materials and Solar cells, 26 (1992) 345.
13. T. Taiercio, M. Dihan, E. Massone, A. M. Gue, B. Fraisse, and A. Foucaran, Thin Solid Film, 255 (1995) 310.
14. D. J. Lockwoodm, G. C. Aers, L. B. Allard, B. Bryskiewicz, S. Charbonneau, D. C. Houghton, J. P. Mccaffrey, and A. Wang, Can. J. Phys., 70 (1992) 1184.
15. J. R. Proot, C. Delerue, and G. Allen, Applied Physic Letter, 61 (1992) 1948.
16. V. Lehmann, Mater. Lett., 28 (1996) 245.
17. A. Janshoff, K.-P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Mosteshariei,

- M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 12108.
18. V. Lehmann, H. Foll, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 653.
19. M. I. J. Beale, N. G. Ghew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985) 86.
20. M. I. J. Beale, N. G. Ghew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin, *J. Cryst. Growth.*, 73 (1985) 622.
21. R. L. Smith, S. F. Chuang, and S. D. Collins, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 533.
22. R. L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 1.
23. X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1561.
24. X. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3750.
25. T. Unagami, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 476.
26. H. R. Fu, "Study on the application of porous Si to Si-based high-frequency on-chip inductors", 國立清華大學材料所碩士論文, 2000, p.29.
27. V. Lehmann, *IEEE*, (1996).
28. M. Hejjo Al Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 627.
29. L. C. Chen, M. J. Chen, C. S. Lien, and C. C. Wan, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1.
30. P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 4.
31. W. Kern and D. Puotinen, *RCA Rev.*, 31 (1970) 187.
32. D. A. Neamen, *Semiconductor Physics & Devices*, 2nd ed. (Mc Graw: New York, 1998) p.329.
33. A. J. Bard, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons: New York, 2000) p.745.

收到日期：2004 年 7 月 10 日

修訂日期：2004 年 11 月 11 日

接受日期：2004 年 12 月 13 日

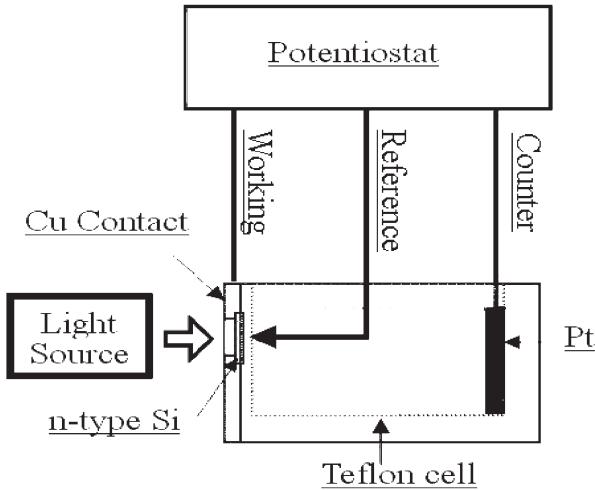


圖1 實驗裝置圖。
Figure 1 Schematic diagram of experimental setup.

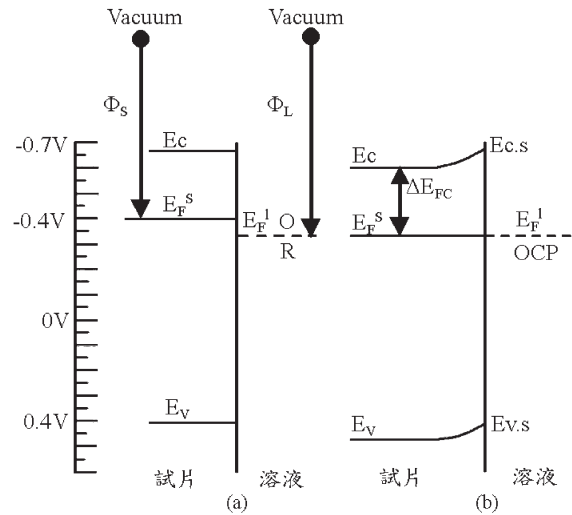


圖2 n-type 矽/氫氟酸之定量能帶圖 (a) 接觸前 (b) 接觸後。
Figure 2 Qualitative description of the energy band diagram for n-type silicon that is (a) prior to or (b) post contact with the HF solution.

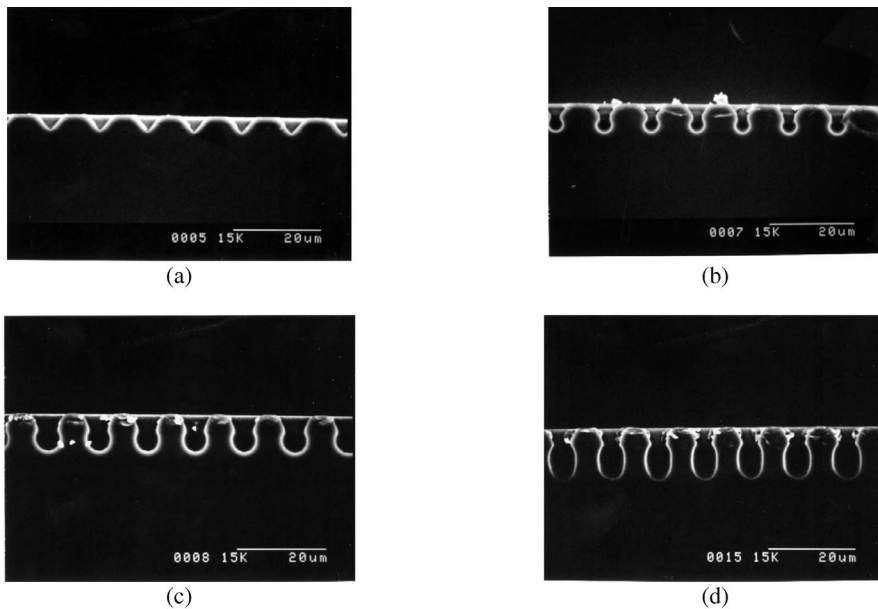


圖3 n-Si/2M HF 經 $0.250 V_{SCE}$ 5400 秒蝕刻後的 SEM 形貌 (a) 暗室 (b) 15W (c) 30W (d) 45W 照光。
Figure 3 Surface morphology of the SEM for the n-Si/2M HF etched at $0.250 V_{SCE}$ for 5400 s (a) in the dark and illuminated at (b) 15W, (c) 30W and (d) 45W.

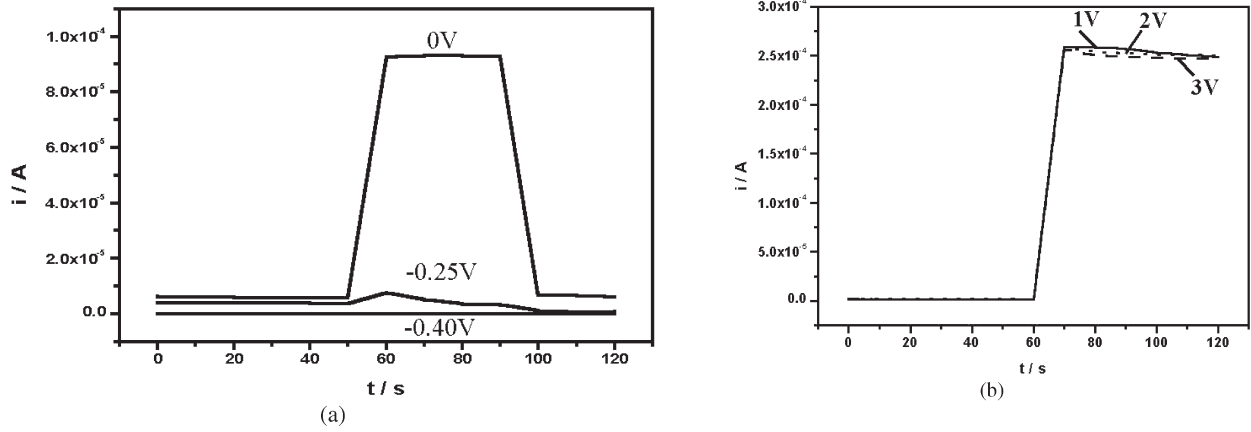


圖 4 n-Si(100)/2M HF 系統於不同定電位下蝕刻之電流密度-時間圖 (a) 定電位於 -0.40 , -0.25 與 $0.00 V_{SCE}$ ，其中 $50\sim 90$ 秒為照光 (b) 定電位於 -0.10 , 0.00 , 1.00 , 2.00 與 $3.00V_{SCE}$ ，其中 $60\sim 120$ 秒為照光。

Figure 4 Variation of current density with time for the n-Si(100)/2M HF system etched potentiostatically at (a) -0.40 , -0.25 and $0.00 V_{SCE}$; (b) -0.10 , 0.00 , 1.00 , 2.00 and $3.00V_{SCE}$. The first (0 - 50 s) and third (90 - 120 s) time intervals in (a) and the first interval (0 - 60 s) in (b) were all in the dark but other intervals corresponding to higher current levels was illuminated by 45 W.

