

光電化學蝕刻製作矽質微米連續壁結構

林景崎*、陳威宇、賴建銘、鄭文達、陳韋旭

Formation of Macro-wall Array on Silicon by Photo-Electrochemical Etching

J. C. Lin*, W. Y. Chen, C. M. Lai, W. D. Jen, W. S. Chen

摘要

本研究之目的乃在 n-型(100) 矽單晶上利用光電化學方法，蝕刻出微米級連續壁結構。為了增進蝕刻效果，分別就預蝕刻結構、氫氟酸蝕刻液濃度、酒精添加劑等參數，探討其對電化學陽極極化曲線輪廓之影響，以及對蝕刻外觀之效應，找出最佳蝕刻參數。

研究結果顯示：n-型(100) 矽單晶在 150 W 鹵素燈照光下，在含 5 ~ 10 M 酒精之氫氟酸（濃度範圍在1 ~ 6M）溶液中，在低於特性蝕孔電位之外加偏壓之下，均可成功製作微米級連續壁結構。若增加氫氟酸濃度則不僅蝕刻速率降低，並且蝕孔形貌比較粗糙；添加酒精雖可促進連續壁形貌之平滑度，但濃度過高會使蝕刻速率下降。

關鍵字：n-型矽 (100) 單晶；光電化學蝕刻；連續壁；陽極極化曲線。

ABSTRACT

The purpose of this study is to fabricate arrays of macro-walls on the surface of n-type silicon (100) by photo-electrochemical etching. Techniques such as dc-potentiodynamic polarization and potentiostatic etching were employed to explore the anodic dissolution behavior of silicon in HF solution. The anodic etching behavior and the etching morphology of n-type silicon (100) were found to be governed by the depth of pre-etched pits, the kind of etching solution, the concentration of etchants and the additives involved.

Arrays of macro-walls were fabricated at potentials less than the porous characteristic potential on n-type silicon (100), which was illuminated with a 150 W halogen lamp and etched in HF solutions (with concentration ranging from 1 to 6 M) containing 5-10 M ethanol. The etching rate in pore-etching decreases as the HF concentration increases from 1 M to 6 M. Optimal addition of ethanol (5-10 M) in 2 M HF not only accelerates the etching rate but also enhances the surface smoothness of the pore-walls. However, excessive addition of ethanol (16 M) results in decrease of the etching rate.

Keywords : N-type silicon (100); Photo-electrochemical etching; Macro-wall array; DC-potentiodynamic polarization.

1. 前言

自從 1956 年多孔矽被發現之後^[1]，許多學者對於多孔矽的形成機制，或多孔矽的應用研究，紛紛開始進行。早期多孔矽大多用來製作犧牲層，但自從有學者開始採用光電化學方法製作出高深寬比的多孔矽結構後^[2]，多孔矽的應用範圍又拓展到微機電結構^[3]或光電材料方面^[4]。

最初的高深寬比多孔矽形貌為孔洞陣列，經由圖案 (Pattern) 的改變，便可蝕刻出不同的圖形^[5]，但蝕孔尺寸會受到基材及蝕刻條件的影響，通常孔洞直徑在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 範圍內較容易獲得，孔徑在 $10 \mu\text{m}$ 以上之多孔矽研究較少，但其在微機電應用上卻十分重要。

本研究利用預蝕刻圖案的深淺變化，期望製作出連續壁結構。實驗上採用濕式蝕刻，藉由基材的選擇及蝕刻條件的改變，希望獲得寬 $50 \mu\text{m}$ ，深 $100 \mu\text{m}$ 的散熱片結構，作為微熱壓成型之模具。

2. 研究方法

2.1 試片的製備

茲選用電阻率為 $3500 \sim 6500 \Omega\text{-cm}$ 之 n 型 (100) 矽晶片，做為光電化學蝕刻之基材。試片首先利用低壓化學氣相沉積法 (LPCVD) 在表面沉積一層 100nm 厚的 Si_3N_4 ，接著使用標準微影黃光製程形成所要的圖形，如圖1(a) 所示，隨後進行反應性離子蝕刻 (Reactive ion etching) 以及 KOH 等向性預蝕刻，在試片上定出光電化學蝕刻的起始點，如圖1(b) 所示，最後進行非等向性光電化學蝕刻，整個製造過程如圖2 所示。

2.2 蝕刻液選擇

文獻上常用 2M 氫氟酸做為矽蝕刻液，本研究則採用含酒精之氫氟酸水溶液為蝕刻液；研究中以 2M HF 為基準，並選取氫氟酸濃度範圍在 1M、2M、4M 及 6M 間做為比較；2M 氫氟酸中添加酒精之濃度分別為 0M、5M、10M 及 16M (不含

水)。

2.3 蝕刻設備

圖3 顯示，光電化學蝕刻的實驗裝置，蝕刻槽以鐵氟龍塊材製成 ($80 \times 50 \times 60 \text{cm}^3$)，內置入 100 mL 的蝕刻液，試片做為陽極，其浸入有效面積為 0.64cm^2 ；白金片 (純度 99.99%) 做為陰極，飽和甘汞電極 (SCE) 做為參考電極，利用 AutoLab PGSTA30 恆電位儀供應實驗所需電位或電流，並由電腦介面控制即時量測電流變化。照光設備為 SAKAI 150W 的鹵素燈光源產生器，由試片背面照射，照光目的在激發矽晶片使其產生電子-電洞對。

2.4 蝕刻動力學分析

本實驗採用 (a) 陽極動態極化及 (b) 定電位蝕刻等兩種方法進行矽蝕刻動力學分析。陽極動態極化法的掃描範圍為 $-1 \sim 6 \text{V}$ ，掃描速率為 5mV/s 。

矽在陽極極化曲線中有一特性臨界電流密度 (critical current density, J_{ps})，低於此點之電流造成矽蝕刻而成多孔矽，高於此點之電流則造成矽孔的電解拋光；本研究希望藉由實驗參數改變來探討其對極化曲線之影響，並研究其與蝕刻形貌的關係。

3. 結果

3.1 氫氟酸濃度變化之影響

圖4 顯示試片在室溫環境下照光 150W，於不同氫氟酸濃度中的開路電位值，結果顯示在 1M 氫氟酸下的 OCP 最低 (-0.413V)，隨著氫氟酸濃度由 1 ~ 6M 增加，其對應之 OCP 值向正電位方向移動，其數據分別為 -0.380V (2M)， -0.326V (4 M)， -0.308V (6M)。由此可知，矽晶片在氫氟酸溶液中有陽極極化作用，極化作用大小依序為 $6\text{M} > 4\text{M} > 2\text{M} > 1\text{M}$ 。

圖5 為試片在室溫照光 150W 環境下，於不同氫氟酸濃度中進行極化曲線掃描，其臨界電流密度與氫氟酸濃度的關係。由圖中可明顯看出，隨著

氫氟酸濃度的增加，臨界電流密度也隨之上升，在 $J < J_{ps}$ (即圖5 右下方區域) 矽晶片進行蝕孔；而在 $J > J_{ps}$ (即圖5 左上方區域) 矽晶片進行拋光，蝕孔不再加深。

由實驗得知在不同氫氟酸濃度條件下，相對參考電極 0.5V 都可造成其孔洞蝕刻，而不會產生拋光反應，所以在室溫照光 150W 環境下，以定電位 0.5V 光電化學蝕刻 4 小時，作蝕刻形貌比較。

圖 6 為試片在不同氫氟酸濃度下的 SEM 蝕刻形貌比較。對照預蝕刻的形貌可發現，試片在氫氟酸濃度為 1M 時，有較明顯的蝕刻行為，蝕刻深度也比較深。2M 氫氟酸則有輕微的蝕刻行為，氫氟酸濃度為 4M 及 6M 時蝕刻形貌與預蝕刻相似，其蝕刻深度最淺。

3.2 氫氟酸中酒精添加濃度變化之影響

圖7 顯示試片在室溫下照光 150W，浸泡於含有不同濃度酒精之 2M 氫氟酸溶液中所量的開路電位值，結果顯示在 2M 氫氟酸未添加任何酒精下的 OCP 最高 (-0.380 V)，隨著添加酒精濃度的增加，其 OCP 值相對的向負電位方向移動，酒精添加濃度在 5M 時為 -0.423V，10M 時為 -0.440 V，添加濃度到達 16M 時 OCP 又向正電位跳動至 -0.409V。由此可知，矽晶片在 2M 氫氟酸中添加酒精可以降低矽的陽極極化，此降低陽極極化之程度由大到小依序為 10M > 5M > 16M > 0M。

圖8 為試片在室溫照光 150W 環境下，於 2M 氫氟酸添加不同酒精濃度中進行極化曲線掃描，其臨界電流密度與酒精添加濃度的關係。由圖中可明顯看出，隨著酒精添加濃度的增加，臨界電流密度也隨之下降。添加酒精 16M 的曲線電流值與其他條件比起來小了很多，甚至並未發現臨界電流密度。

同樣以定電位 0.5V 光電化學蝕刻 4 小時，作蝕刻形貌比較。圖9 為試片在 2M 氫氟酸添加不同酒精濃度下的 SEM 蝕刻形貌圖。由圖中觀察到，酒精的添加皆能促進蝕刻孔壁變的平滑程度；酒精添加量為 5M 及 10M 時，有助於孔洞的蝕刻深度

提升，添加 16M 的酒精卻使蝕刻效果變差。

4. 討論

4.1 蝕刻液濃度變化

Lehmann 認為^[2]，矽的孔洞生成與電解拋光，可在陽極極化曲線中由臨界電流密度 (J_{ps}) 來區分，在外加電流 J 小於臨界電流 (J_{ps}) 時矽會遭受孔蝕反應生成多孔矽，一旦外加電流 J 大於 J_{ps} 則矽與氫氟酸的反應以電解拋光為主，矽蝕孔不再加深。

檢示圖5， J_{ps} 把圖5 分割成左上及右下兩區域，右下區域表示外加電流小於臨界電流 ($J < J_{ps}$)，以此區域為孔洞形成區域，而右上方區域，則為電解拋光區。臨界電流密度越高，可蝕刻孔洞的區域擴大；由此推測，氫氟酸濃度越高，則可選擇蝕刻孔洞的參數越多，例如外加 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度，對 6M 氫氟酸系統而言可以進行蝕刻而生出多孔矽，但在 1M 氫氟酸系統下，卻已產生電解拋光，不能促進矽的蝕刻反應。換言之，對本系統而言，氫氟酸濃度越低，蝕刻電流較小，一旦電流太高就會抑制蝕刻反應而容易達到拋光效果。

檢示圖8，在 2M 氫氟酸中添加不同濃度的酒精系統下，孔洞形成區域隨著酒精添加量的增加而減少，代表酒精的添加能提高拋光的效果，但會抑制蝕刻作用。

根據 Lehman 的理論，蝕刻孔洞尖端的電流密度如果等於臨界電流密度時，則系統擁有最快且穩定的孔洞生成速率，所得到的多孔矽形貌是最佳的。因此推論，蝕刻時的電流密度，如果越接近 J_{ps} ，則蝕刻速率越快，蝕刻效果越好。

將定電位蝕刻時所量測的蝕刻電流密度，與其之臨界電流密度作比較，和蝕刻結果孔洞的深度作圖，如圖10 所示。結果顯示，隨著 J/J_{ps} 越接近1，代表蝕刻電流密度越接近臨界電流密度，蝕刻深度也隨之上升，趨勢與推論相符。對本系統而言，氫氟酸濃度為 1M 時，其 J/J_{ps} 比值最接近1，所以其蝕刻深度最深。

一樣在 2M 氫氟酸添加不同濃度的酒精系統，

將其定電位蝕刻時所量測的蝕刻電流密度，與其之臨界電流密度作比較，和蝕刻結果孔洞的深度作圖，如圖10 所示。結果與氫氟酸蝕刻液系統相同，蝕刻電流密度越接近臨界電流密度，蝕刻深度越深，代表此推論也可應用在氫氟酸添加酒精的系統中。對本系統而言，添加酒精 10M 其比值最接近1，蝕刻效果最好。

4.2 預蝕刻圖案變化對矽蝕刻之影響

仔細檢視圖1，可發現預蝕刻形貌並非像傳統預蝕刻般的倒三角錐形狀，而是一梯形平底結構。Kleimann 的研究認為^[6]，在矽蝕刻大孔洞時，空間電荷層內的電場分布與一般小孔不同，要使孔洞能穩定成長，需具備一特定的蝕刻孔洞底部形貌。就倒三角錐預蝕孔而言，很難達到巨孔洞之要求，反而必須藉由輕微的預蝕刻來使孔洞底部較平坦化。圖1(B) 的預蝕刻結果就是使用比傳統預蝕刻時間少一半，所獲得的梯形平底預蝕孔。

一旦預蝕刻結構發生改變，電洞聚集的行為也隨之變化，造成孔洞成長的過程也不一樣。由實驗的結果得知，改變預蝕刻形貌，使其由錐點變成梯形底部，孔洞從蝕孔底部長條溝槽的兩端開始生長，隨著蝕刻時間增長，孔洞不斷擴大並互相連結，最後形成長型蝕刻結構。圖11 顯示了孔洞成長剖面示意圖，電洞將會聚集在梯形槽底左右邊緣區域，驅使蝕刻反應，而在兩邊的孔洞加深，如圖11 的 step1 所示。隨著蝕刻時間的增長，兩側孔洞持續生長，互相重疊加深及擴大孔洞，梯形預蝕槽底部兩端電荷密度較高且此蝕刻速度較快，造成凹槽底部中間隆起，如圖11 的 step2 所示。然而兩端孔徑持續成長的結果，兩端孔洞長大終至彼此互相連結，最後合併成一個大孔洞，如圖11 的step3 所示。

使用縮短預蝕刻時間後的結構，可增加孔徑成長的蝕刻力，達到大孔徑的蝕刻結構。選擇 1M 氫氟酸作為蝕刻液，藉由 0.5V 相對應之電流 0.135 mA/cm²，室溫之下照光 150W 定電流蝕刻 24 小時，得到最後所需的結構。如圖12 所示，為連續

壁結構。

5. 結論

1. 藉由縮短預蝕刻時間為一半，得到梯形平底的預蝕槽結構，可加強孔洞側向的蝕刻，可得到預期 50 μ m 孔徑的巨孔結構。
2. 陽極極化曲線中的臨界電流密度是蝕刻多孔矽的重要參數，孔洞蝕刻深度可用蝕刻電流密度與臨界電流密度的比值 J/J_{ps} 來判斷，此比值越接近於 1，其蝕刻效果越好，孔洞深度越深。
3. 在含酒精之 2M 氫氟酸中以定電位 0.5V 蝕刻 n-型矽，蝕刻速率依序為 10M > 5M > 0M，在含 16M 之酒精中主要為拋光反應，蝕刻速率反而下降。
4. 以定電流 0.135mA/cm² 在 1M 氫氟酸中，可得到寬 50 μ m，深近 100 μ m，壁厚 10 μ m 的連續壁結構。

致謝

本研究感謝行政院國家科學委員會經費補助 (NSC92-2216-E-008-008)，使其得以順利完成，特此致謝。

參考文獻

1. A. Uhler, Bell Syst. Techn. J., 35 (1956) 333.
2. V. Lehmann, H. Foll, "Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon", *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 653.
3. T. Laurell, L. Wallman, and J. Nilsson, "Design and development of a silicon microfabricated flow-through dispenser for on-line picolitre sample handling", *J. Micromech. Microeng.*, 9 (1999) 369.
4. M. Christophersen, P. Merz, J. Quenzer, J. Carstensen, and H. Foll, "Deep electrochemical

trench etching with organic hydrofluoric electrolytes", *Sensors and Actuators A*, 88 (2001) 241-246.

5. G. Barillaro, A. Nannini, and M. Piotto, "Electrochemical etching in HF solution for silicon micromachining", *Sensors and Actuators A*, 102 (2002) 195-201.

6. P. Kleimann, J. Linnros, S. Petersson, "Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching", *Mat. Sci. Eng.*, B69-70 (2000) 29-30.

收到日期：2004年7月31日

接受日期：2005年3月18日

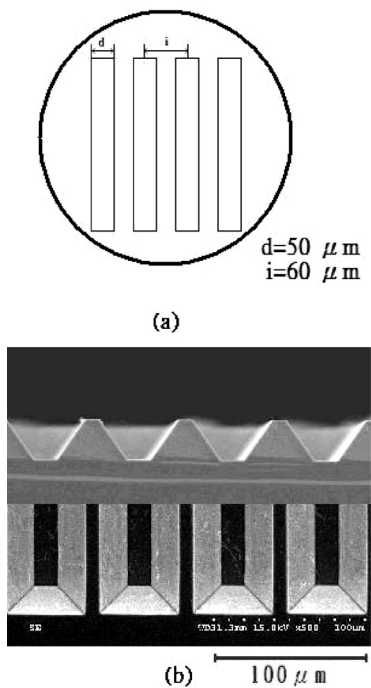


圖1 (a) 蝕刻之剖面圖樣尺寸示意圖，(b) KOH 預蝕刻後之 SEM 結構圖，圖案上方為剖面圖，下方為對照之俯視圖。
Figure 1 (a) Schematic diagram of the cross-sectional pre-etching pattern, (b) cross-section and top view, the SEM micrograph of the pattern pre-etching by KOH.

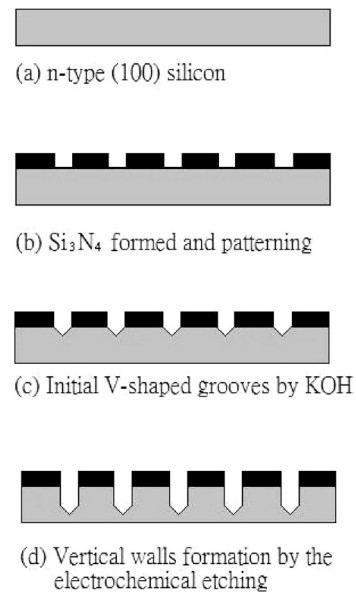


圖2 光電化學蝕刻製作矽質微米連續壁結構研究過程示意圖。
Figure 2 Flow chart to produce macro-walls array on the surface of silicon by photo-electrochemical etching process.

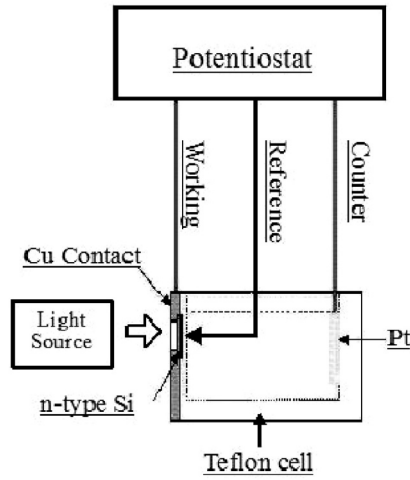


圖3 光電化學蝕刻實驗裝置圖。
Figure 3 Schematic diagram for the setup of photo-electrochemical etching.

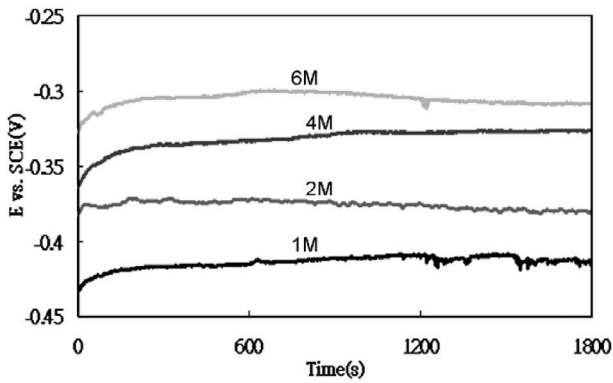


圖4 試片在室溫照光 150W 不同氫氟酸濃度下，量測之開路電位值。
Figure 4 The open circuit potential measured for n-type silicon (100) immersed in different concentrations of HF solutions at room temperature under illumination by a 150 W-halogen lamp.

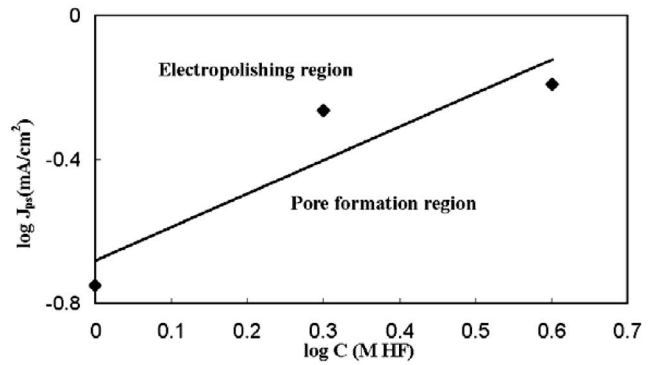


圖5 試片在室溫下照光 150W，由陽極極化曲線中所得臨界電流密度 (J_{ps}) 與氫氟酸濃度關係圖。
Figure 5 Relationship between the critical current density (J_{ps}) and the concentration of HF for n-type silicon (100) etched at room temperature and illuminated by a 150 W halogen lamp.

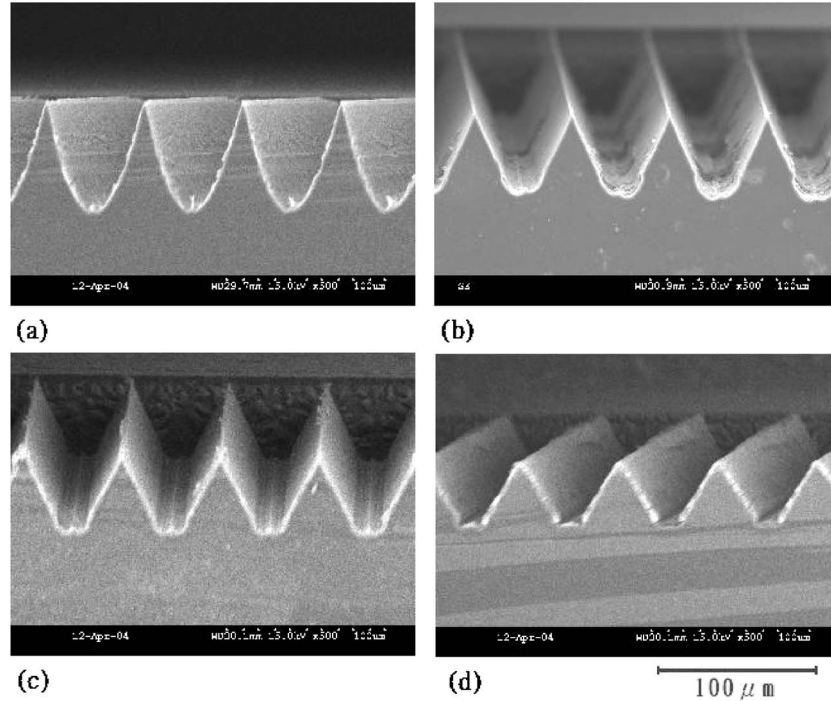


圖6 室溫下照光 150W，試片在 (a) 1M、(b) 2M、(c) 4M 及 (d) 6M 氫氟酸濃度下，經定電位 0.5V 光電化學蝕刻 4 小時的 SEM 形貌。

Figure 6 The SEM micrographs for n-type silicon (100) that is illuminated with 150 W halogen lamp and etched potentiostatically for 4 hours at 0.5V in (a) 1 M, (b) 2 M, (c) 4 M and (d) 6 M HF solutions.

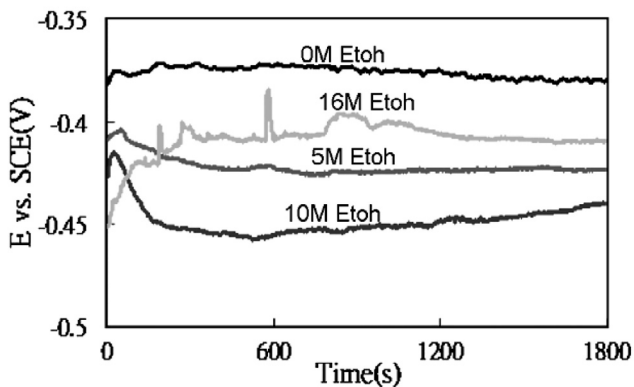


圖7 試片在室溫下照光 150W，經含不同濃度酒精之 2M 氫氟酸浸泡後，量測之開路電位值。

Figure 7 The open circuit potential measured at room temperature for n-type silicon (100) immersed in 2 M HF containing 0 ~ 16 M EtOH under illumination by a 150 W halogen lamp.

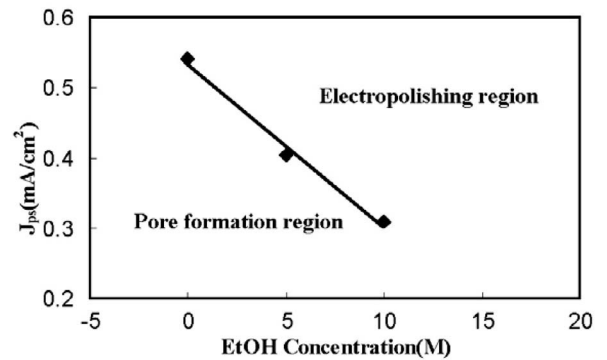


圖8 試片在室溫下照光 150W，浸泡於 2M 氫氟酸含不同濃度酒精之 2M HF 溶液中，陽極極化曲線中求得的臨界電流密度 (J_{ps}) 與酒精濃度關係圖。

Figure 8 Relationship between the critical current density (J_{ps}) and the EtOH concentration in 2 M HF for n-type silicon (100) etched at room temperature under illumination by a 150 W halogen lamp.

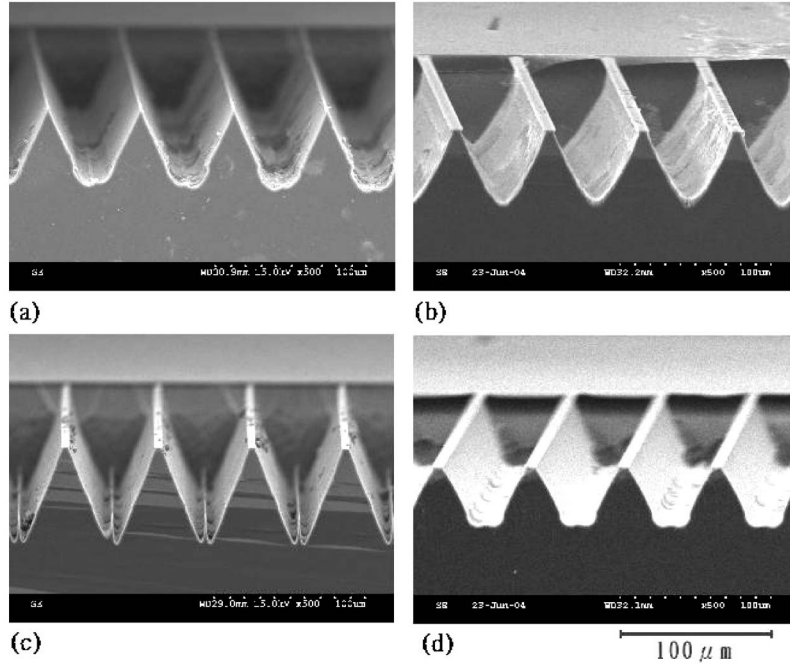


圖9 試片在室溫下照光 150W，浸泡於含 (a) 0M、(b) 5M、(c) 10M 及 (d) 16 M 酒精之 2M HF 溶液，經定電位 0.5V 光電化學蝕刻 4 小時後 SEM 形貌。

Figure 9 The SEM micrographs for n-type silicon (100) that is illuminated with a 150 W- halogen lamp and etched potentiostatically at 0.5V for 4h in 2 M HF containing (a) 0 M, (b) 5 M, (c) 10 M and (d) 16 M EtOH.

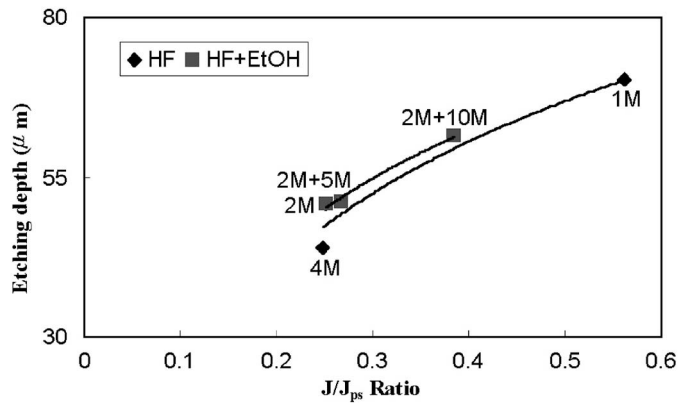


圖10 試片在室溫下照光 150W，經不同濃度氫氟酸及含不同酒精濃度之 2M 氫氟酸溶液中，蝕刻深度與蝕刻電流密度和臨界電流密度間比值之關係。

Figure 10 Relationship between the etching depth and the ratio of etching current density and critical current density when n-type silicon (100) etched in different concentrations of HF and 2 M HF containing different concentrations of EtOH at room temperature under illumination by a 150 W halogen lamp.

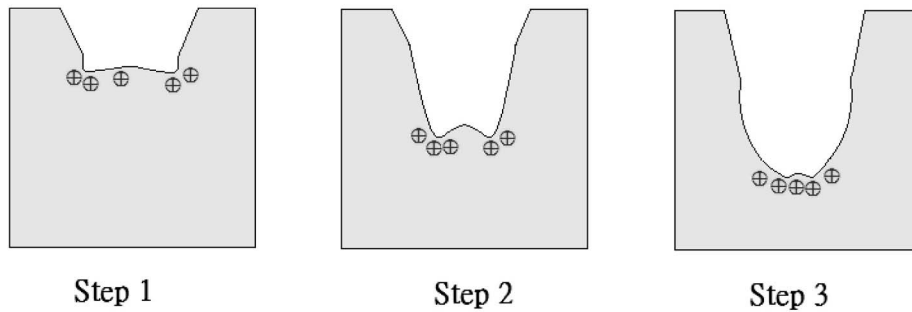


圖11 平底的預蝕孔在進行光電化學蝕刻時，蝕刻步驟變化過程及蝕刻孔洞的形成行為。

Figure 11 Development of the etching pores and trenches fabricated in the process of photo-electrochemical etching initiated with a flat bottom pre-etching pits.

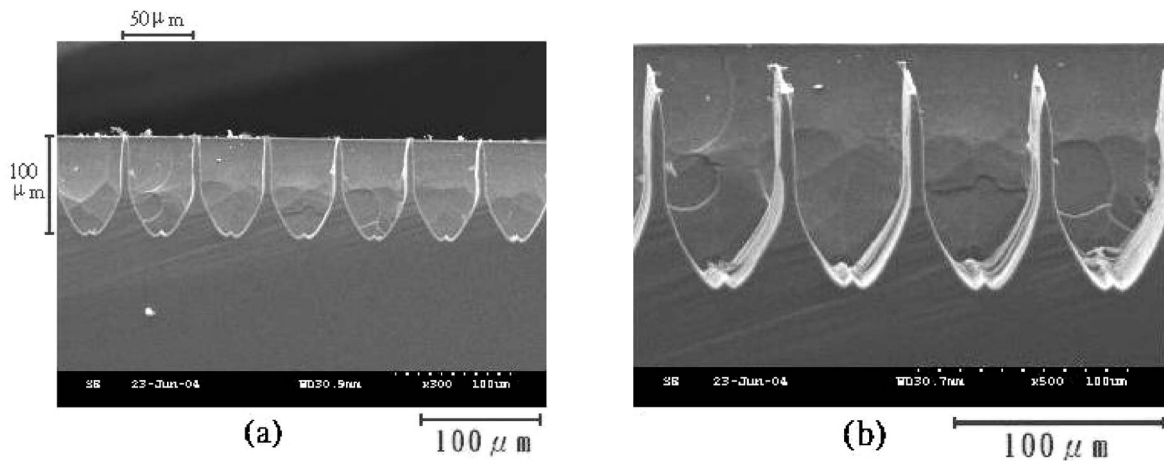


圖12 (a) 選擇適當的蝕刻條件，成功製作出寬 $50\mu\text{m}$ ，深 $100\mu\text{m}$ 的連續壁結構，(b) 為其傾斜視圖。

Figure 12 The macro-wall array that is $50\mu\text{m}$ in width and $100\mu\text{m}$ in depth fabricated under optimal condition.

