

電鍍金屬與多孔矽超晶格介面整合中

電鍍時間與電鍍電流大小之研究

The Study of Electro-Plating Research on Porous Silicon Superlattices

組員：李敬賢

指導老師：林嘉淦 老師

執行期間：2015 年 7 月至 2016 年 6 月

1. 摘要

主要探討矽基材發光材料—多孔矽超晶格，在電鍍法的精進研究。本研究是在不同電鍍實驗參數下，採用即時電鍍的方式，於蝕刻後加入電鍍液直接進行電鍍，並觀察其不同電鍍參數下之 IV 曲線變化，包括電鍍時間與電鍍電流大小之研究。其研究結果將有助於多孔矽超晶格的金屬接觸介面改善的提升。

關鍵字：多孔矽、超晶格、電化學蝕刻、N型矽晶圓、即時電鍍

2. 簡介

矽(Silicon)是近代半導體工業中最為廣泛使用的主要原料，隨著科技不斷地進步，與矽相關之特性研究與製程技術，已發展至一定程度與水準，但就單晶矽而言，由於其為非直接能矽，且其能隙為 1.12eV，使得單晶矽的發光效率並不理想，僅能發出不可見之紅外光，因此無法普遍地被應用。

直到 1956 年，在美國貝爾實驗室的 Uhlir 以氫氟酸溶液對矽晶片進行電解拋光(electropolishing)研究時[1]，發現其表

面形成一層黑色薄膜，也就是現在所謂的「多孔矽(Porous Silicon,PS)」。1984 年，Pickering 提出[2]：在室溫下，多孔矽具有光致發光的現象，且其激發光的波長和強度會隨著實驗時間、定電流密度以及實驗溶液濃度的不同而有所改變，不過當時並沒有理論解釋此現象。一直到 1990 年，Chaham 等人[3]發現多孔矽具有光致發光[4]與電激發光[5]之特性，他們利用電化學蝕刻的方式，得到近似於量子線的微細結構，且在室溫下，以藍色跟綠色之雷射光照射多孔矽，其激發出可見波段之橘紅光，因此他們以量子侷限模型[6]-[9]來解釋這樣的現象。

在 1991 年，Axel Richter 利用多孔矽的電激發光特性[10]，成功研製出多孔矽發光二極體，使多孔矽突破直接能隙無法發光之缺點。此外，最近有學者提出「超晶格(Superlattice)」的概念[11]-[12]，使電子可以有更好的量子侷限更可以有更好的發光特性。但，由於多孔矽與金屬介面不容易製作良好，本研究特就電鍍方法進行更深入的研究與改善。

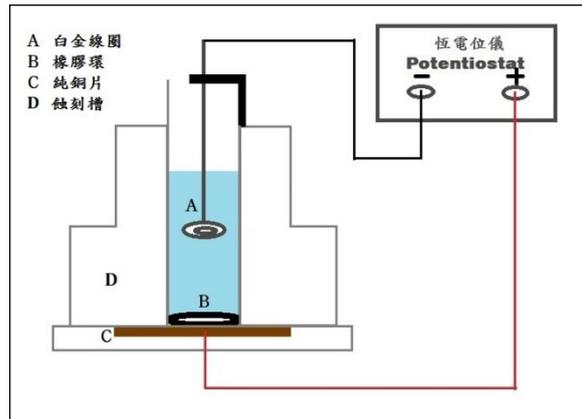
3. 專題進行方式

主要是以開會討論之形式進行，本研究之專題生每個禮拜都會與老師開會討論當前研究之進度、實驗參數設計或是實驗進行碰到的困難等等，至於人員配置與職責部份，由本人全權負責與執行。

時程規劃的部份，專題(一)期間主要是閱讀大量國內國外之相關研究論文為主，其次是實驗方向評估與實驗參數設計，也在這段期間內與指導老師進行多次理論方面的研討與探究；專題(二)期間則主要是實驗的進行，將實驗結果與指導老師做討論，且已將研究成果寫成論文，並以國立臺北大學電機工程學系之名義投稿至健行科技大學所舉辦之 2016 光電與智慧電子研討會，論文已審核通過，且榮獲最佳論文獎。

本次研究主要的困難在於我對於實驗室設備操作的不熟悉，也因此間接造成我測量成果時之偏誤，所幸後來經過老師 MSIC 實驗室裡諸位前輩的指點，再加上我與設備廠商進行聯繫，取得說明書跟套裝軟體，使得後續實驗之測量方面不再有太大的阻礙而得以順利進行。

以下為本實驗製作之蝕刻槽介紹。圖一為本實驗用來進行電化學蝕刻之垂直式器具——主要以鐵氟龍之耐酸材料製成，以導線將恆電位儀連接至陽極、陰極，陽極連接至底部之純銅片(圖一 C)，陰極則連接至白金線圈(圖一 A)，並將其置入氫氟酸水溶，使之與矽晶片保持固定距離以進行蝕刻作業，此外，於矽晶圓上放置 O-ring 之橡膠環(圖一 B)以確保蝕刻液不外漏，矽晶圓則置於橡膠環(圖一 B)跟純銅片(圖一 C)之間進行蝕刻。



圖一：鐵氟龍蝕刻槽裝置示意圖

至於實驗參數設計的部份，本研究採用即時電鍍技術進行——前半段(蝕刻)以 HF : C₂H₅OH = 1 : 5 之溶液比為蝕刻液，在定電流為 0.005 A/cm² 下進行蝕刻，並於蝕刻過程中以波長為 365nm 之紫外光進行週期性(ON-OFF/15sec)照射，藉此產生多孔矽超晶格之結構；完成蝕刻後，進行後半段(電鍍)，不汰換使用過的蝕刻液，加進 5ml 硫酸銅水溶液(2.5%)作為電鍍液，以電鍍金屬銅(Cu)為目的進行電鍍，將陽極改以外加金屬銅片並將其放入蝕刻液中，陰極改接至蝕刻槽之純銅片(圖一 C)，分別於定電流 0.005 A/cm²、0.01 A/cm²、0.02 A/cm² 和電鍍時間 1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘下進行電鍍。

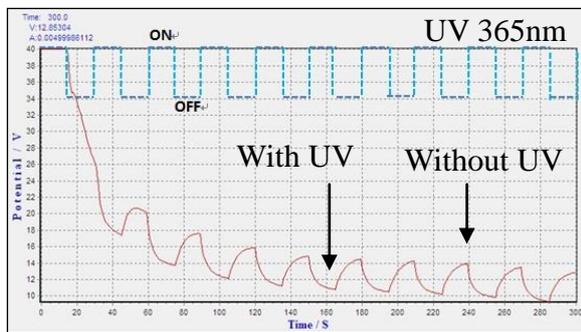
本研究主要固定前半段(蝕刻)之實驗參數，藉由控制後半部(電鍍)之定電流和電鍍時間，以觀察電鍍電流密度與電鍍時間長短對多孔矽超晶格 IV 曲線之影響。

4. 主要成果與評估

● 蝕刻過程之電壓周期性變化

蝕刻過程中，由圖二多孔矽超晶格(蝕刻溶液比 HF : C₂H₅OH = 1 : 5、蝕刻定電流 0.005 A/cm²、蝕刻時間 5 分鐘)之電壓-時間曲線圖可以發現：蝕刻電壓會隨著紫外光的開關而產生週期性變化(在忽略前 30 秒之情況下)，當照射紫外光時，電壓

下降；在沒有照射紫外光時，電壓上升，且電壓有隨著時間而呈現緩慢遞減之趨勢。



圖二：多孔矽超晶格(蝕刻過程中)V-t 圖

● 不同電鍍時間下之外觀比較

針對實驗結果外觀來比較，以電鍍電流 0.02 A/cm^2 、電鍍時間 1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘，共 3 組數據來作觀察，如表 1-1 所示。

表 1-1 同電流在不同電鍍時間下之比較

晶片	C1	C2	C3
電流	0.02 A/cm^2	0.02 A/cm^2	0.02 A/cm^2
時間	1 min	3 min	5 min
晶片外觀			

從表 1-1 中，可以觀察出其電鍍外觀會隨著電鍍時間的長短而有顏色深淺之差異——電鍍時間越短，其電鍍外觀顏色越淺(淡)；電鍍時間越長，其顏色越深。故可推論：當電鍍的時間越長，則電鍍上多孔矽之表面的金屬銅(Cu)量越多，故顏色會越深；反之，電鍍的時間短，則電鍍上之金屬銅量相對較小，故外觀顏色較淡。

● 電鍍後 24 小時前後之外觀比較

表 1-2 為表 1-1 之多孔矽晶片放置 24 小時後之外觀比較，從表 1-2 中可以明顯觀察出其外觀差異，比起剛電鍍後的粉色，靜置 24 小時後的多孔矽晶片都已經轉變成深色，仔細觀察也可以看出其內

部結構並不單純，其內部摻雜著一條一條淡藍色之線狀物體，推測其為金屬銅之氧化物——氧化銅(CuO)填補多孔矽的孔洞結構[13]，故構成淡藍色線狀物，並推測藍色線狀為孔洞較深處，因此累積較多的氧化銅，至於周遭則因為孔洞較淺，故氧化銅累積量較少，故維持原多孔矽超晶格結構之深色。

表 1-2 電鍍後 24 小時前後之外觀比較

	Before 24 hrs	After 24 hrs
C1		
C2		
C3		

● 不同電鍍時間下之 IV 曲線變化

由表 1-3 所示，在蝕刻參數相同、電鍍定電流皆為 0.005 A/cm^2 ，電鍍時間分別為 1、3、5 分鐘之晶片 A1、A2、A3 進行 IV 曲線測量。

表 1-3 相同電鍍電流、不同電鍍時間之 IV 曲線比較

A1 1 min	
A2 3 min	
A3 5 min	

從表 1-3 中可以觀察出在電壓為 10V 的範圍內，A1 的電流最小，A2 次之，A3 最大，故由此可推論：在電鍍定電流為 0.005 A/cm^2 時，電鍍時間越長，其測量出的電流會越大，換言之，也就是電阻會越小，推測此現象很有可能是由於電鍍的時間越長，多孔矽上的電鍍金屬銅(Cu)量越多，因此有效地降低其測量時之表面阻抗，導致其電阻變小。此外，從 A1 跟 A3 都可以發現有負電阻的存在，其中，A3 的負電阻現象相當明顯，紅線部分為其在波峰之電流大小，藍線則為其在波谷之電流大小，藉此計算出其波峰波谷電流比值

(Peak-to-Valley Current Ratio, PVCR) 為

1.94，該晶片具有開發成負電阻之可能。

5. 結語與展望

由圖二可以明顯觀察出蝕刻過程中電壓受紫外光照射之週期性變化，使受紫外光與不受紫外光照射下之蝕刻產生差異，因此構成超晶格。此外，表 1-3 中 A3 之 IV 曲線出現負電阻，顯示其具有負電阻相關開發之潛力。

6. 銘謝

首先感謝我的指導老師——林嘉淦老師，運用他在光電這塊領域的豐富學識，儘管我並非科系出身，也並非天才型的學生，他不僅大方地接納我，也慷慨地與我分享他所有的資源，同時也非常有耐心地一步一步指導著我走到今天，此外，我也要特別感謝他在我投稿論文時，願意割愛第一作者的位置給我，我想我永遠也不會忘記老師的栽培與奉獻。

然後我想感謝的是我在嘉淦老師實驗室所認識的前輩們——馥霆學長、冠玆學長，多虧他們指導我使用測量儀器，當然還有感謝每一位實驗室學長們平日的照顧，如果沒有他們，我想我恐怕撐不到現在。

最後，我想感謝的是我的父母，謝謝他們支持我雙主修電機系的這個決定，是我這一路走來不可或缺的支柱，想感謝的人好多，包括去年光電組的夥伴們——奕成、起淳、朋霖，沒有他們，我想我不會在光電組學到這麼多，當然還有我在電機系遇到的好多夥伴們，我從他們身上學到的寶貴經驗永遠也說不完，要感謝的人好多，請讓我用一句，謝謝，來表達我滿載的心意吧！

7. 參考文獻

- [1] A. Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *The Bell System Tech. J.*, 35, 333, 1956.
- [2] C. Pickering, M. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, "Optical studies of the structure of porous films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17, 6535, 1984.
- [3] Canham, L. T., *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046, 1990.
- [4] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, 60, 347, 1992.
- [5] V. M. Bright, E. S. Kolesar, Jr. and D.M. Sowders, "Reflection Characteristics of Porous Silicon Surfaces," *Optical Engineering*, 36, 1088, 1997.
- [6] L. T. Canham, "Silicon quantum wire fabricated by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046, 1990.
- [7] A. G. Cullis and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon," *Nature*, 353, 335, 1991.
- [8] A. Bsiesy, J. C. vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui and G. Bomchil, "Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous," *Surface Science*, 254, 195, 1991.
- [9] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent and P. A. Badoz, "Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1155, 1993.
- [10] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, "Current-induced Light-Emission from a Porous Silicon Device," *IEEE electron device letter*, 12, 691, 1991.
- [11] Ivan K. Schuller, "A New Class of Layered Materials," *Phys. Rev. Lett.* 44, 1597, 1980.
- [12] H.T. Grahn, "Semiconductor Superlattices," World Scientific, 1995.
- [13] B. D. Patterson, Paul Scherrer Inst., Zurich, Switzerland, J. E. Epler, B. Graf, H. W. Lehmann, "Superluminescent diode at 1.3 μm with very low spectral modulation," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 30, 3, 1994.