

# 多孔矽/n-Si結構的光電特性探討 = Study of photo-electrical characteristics with porous silicon / n-Si structure

卓其何、黃俊達

E-mail: 9706876@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

目前已經以多孔矽技術發表出一系列的微電子和光電元件，如光檢測器、發光二極體、太陽能電池。本實驗利用電化學陽極化蝕刻法 (electrochemical anodization method) 的方式在室溫下成長多孔矽薄膜來形成PS(porous silicon)/n-Si的結構。電化學陽極化蝕刻法來成長多孔矽層具有低成本，且經濟效益高與矽製程相容等優點。然而在目前的多孔矽光檢測器中，其最大的缺點是他有相當大的暗(漏)電流，這是因為矽基板在以氫氟酸(HF)蝕刻形成多孔矽時，多孔矽的表面必然有許多斷鍵(懸浮鍵)存在，這些斷鍵會形成缺陷中心，進而造成相當大的漏電流，因此如何減少多孔矽表面的缺陷，降低漏電流，變得非常重要。本研究利用液相沉積法(LPD)成長二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)與二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)捕捉多孔矽的缺陷，期許能降低多孔矽的暗電流增加多孔矽層的穩定。在實驗中我們成功的在多孔矽MSM結構上，利用LPD-TiO<sub>2</sub>將暗電流降低60.5倍，光暗電流比高達513倍，響應率也有1.52 A/W。

關鍵詞：多孔矽;電化學陽極化蝕刻法;液相沉積;二氧化鈦;二氧化矽

## 目錄

封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii	中文摘要 . . . . .	iv
. . . iv 英文摘要 . . . . .	v	v 誌謝 . . . . .	vi
. . . . .	vii	vii 圖目錄 . . . . .	x
. . . . .	xiii	xiii 第一章 緒論 . . . . .	1
. . . . .	1	1-1 前言 . . . . .	1
. . . . .	1	1-2 第二章 原理 . . . . .	3
. . . . .	3	2-1 多孔矽蝕刻之原理 . . . . .	3
. . . . .	4	2-2 液相沉積法 . . . . .	4
. . . . .	4	2-3 LPD-SiO <sub>2</sub> 沉積之原理 . . . . .	5
. . . . .	5	2-4 LPD-TiO <sub>2</sub> 沉積之原理 . . . . .	5
. . . . .	5	2-5 光檢測器原理 . . . . .	6
. . . . .	6	2-5-1 光檢測器結構原理 . . . . .	6
. . . . .	6	2-5-2 金屬-半導體-金屬光檢測器工作原理 . . . . .	7
. . . . .	7	第三章 實驗流程與材料分析 . . . . .	9
. . . . .	9	3-1 實驗流程 . . . . .	9
. . . . .	9	3-2 SEM對多孔矽結構之分析 . . . . .	10
. . . . .	10	3-2-1 蝕刻電流密度對孔洞大小之影響 . . . . .	10
. . . . .	12	3-2-2 蝕刻電流對蝕刻厚度與孔隙率的影響 . . . . .	12
. . . . .	12	3-2-3 多孔矽的光譜響應 . . . . .	13
. . . . .	13	3-3 LPD-TiO <sub>2</sub> 之材料分析 . . . . .	13
. . . . .	13	3-4 LPD-SiO <sub>2</sub> 之材料分析 . . . . .	14
. . . . .	14	3-5 LPD-SiO <sub>2</sub> 與LPD-TiO <sub>2</sub> 的穿透率比較 . . . . .	14
. . . . .	14	3-6 LPD-TiO <sub>2</sub> 的成長速率 . . . . .	15
. . . . .	15	3-7 實驗設備與分析儀器 . . . . .	15
. . . . .	15	3-7-1 實驗設備 . . . . .	15
. . . . .	15	3-7-2 分析儀器 . . . . .	16
. . . . .	16	第四章 元件製作與探討 . . . . .	21
. . . . .	21	4-1 多孔矽/N-si之二極體元件 . . . . .	21
. . . . .	21	4-1-1 多孔矽/N-si之元件製作流程 . . . . .	21
. . . . .	21	4-1-2 多孔矽/N-si之電流-電壓特性探討 . . . . .	21
. . . . .	21	4-2 多孔矽MSM光檢測器 . . . . .	22
. . . . .	22	4-2-1 多孔矽MSM光檢測器之元件製作流程 . . . . .	22
. . . . .	22	4-2-2 多孔矽MSM之電流-電壓特性探討 . . . . .	23
. . . . .	25	4-3 多孔矽MOS結構 . . . . .	25
. . . . .	25	4-3-1 多孔矽MOS檢測器之元件製作流程 . . . . .	25
. . . . .	25	4-3-2 多孔矽MOS檢測器之光電量測 . . . . .	25
. . . . .	25	第五章 結論與未來展望 . . . . .	26
. . . . .	26	5-1 結論 . . . . .	26
. . . . .	27	5-2 未來展望 . . . . .	27
. . . . .	27	參考文獻 . . . . .	28
. . . . .	28	圖目錄 圖2-1電化學陽極化蝕刻法的製備系統簡圖 . . . . .	32
. . . . .	32	圖2-2電化學陽極化蝕刻法的製備流程圖 . . . . .	33
. . . . .	34	圖2-3多孔矽蝕刻示意圖 . . . . .	34
. . . . .	34	圖2-4液相沉積法的製備系統簡圖 . . . . .	34
. . . . .	34	圖2-5 LPD-SiO <sub>2</sub> 的製備流程圖 . . . . .	35
. . . . .	35	圖2-6 LPD-TiO <sub>2</sub> 的製備流程圖 . . . . .	36
. . . . .	36	圖2-7以n型半導體金屬-半導體-金屬熱平衡下能帶示意圖 . . . . .	37
. . . . .	37	圖2-8以n型半導體施以偏壓的金屬-半導體-金屬能帶示意圖 . . . . .	37
. . . . .	37	圖2-9金屬-半導體-金屬光檢測器截面圖 . . . . .	38
. . . . .	38	圖2-10 MSM指叉電極，面積為8.12 × 10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> . . . . .	38
. . . . .	38	圖2-11光譜響應量測裝置系統示意圖 . . . . .	39
. . . . .	39	圖3-1蝕刻電流密度5mA/cm <sup>2</sup> 的SEM正面與剖面 . . . . .	40
. . . . .	40	圖3-2蝕刻電流密度10mA/cm <sup>2</sup> 的SEM正面與剖面圖 . . . . .	40
. . . . .	40	圖3-3蝕刻電流密度20mA/cm <sup>2</sup> 的SEM正面與剖面圖 . . . . .	40
. . . . .	40	圖3-4蝕刻電流密度40mA/cm <sup>2</sup> 的SEM正面與剖面圖 . . . . .	40
. . . . .	40	圖3-5漸變蝕刻電流密度的SEM正面與剖面圖 . . . . .	40
. . . . .	42	圖3-6蝕刻電流密度與深度及孔隙率的比較 . . . . .	42
. . . . .	42	圖3-7 n型矽基板的光譜響應 . . . . .	42
. . . . .	42	圖3-8多孔矽在蝕刻電流5 mA/cm <sup>2</sup> 的光譜響應 . . . . .	43
. . . . .	43	圖3-9多孔矽在蝕刻電流5 mA/cm <sup>2</sup> 的能帶圖 . . . . .	43
. . . . .	43	圖3-10多孔矽/n-Si異質結構之能帶圖 . . . . .	44
. . . . .	44	圖3-11 TiO <sub>2</sub> 的ESCA光譜分析Ti(2p 1/2), Ti(2p 3/2) . . . . .	45
. . . . .	45	圖3-12 TiO <sub>2</sub> 的ESCA光譜分析O (1s) . . . . .	45
. . . . .	45	圖3-13 TiO <sub>2</sub> 的ESCA光譜分析F (1s) . . . . .	46
. . . . .	46	圖3-14多孔矽成長LPD-TiO <sub>2</sub> 的EDS分析 . . . . .	47
. . . . .	47	圖3-15	

SiO <sub>2</sub> 的ESCA光譜分析Si(2p),O(1s) . . . . .	48	圖3-16多孔矽成長LPD-SiO <sub>2</sub> 的EDS分析 . . . . .	49	圖3-17 LPD-SiO <sub>2</sub> 與LPD-SiO <sub>2</sub> 的穿透率 . . . . .	50	圖3-18 LPD-TiO <sub>2</sub> 的成長速率 . . . . .	50	圖4-1 N型矽基板歐姆接觸流程圖 . . . . .	51	圖4-2 N型矽基板的歐姆接觸IV曲線 . . . . .	51	圖4-3多孔矽歐姆接觸流程圖 . . . . .	52	圖4-4多孔矽歐姆接觸IV曲線 . . . . .	52	圖4-5 Al/PS/n-Si/Al製作流程圖 . . . . .	53	圖4-6蝕刻電流密度5 mA/cm <sup>2</sup> 的多孔矽/N-si結構照光與不照光的IV曲線圖 . . . . .	54	圖4-7蝕刻電流密度10 mA/cm <sup>2</sup> 的多孔矽/N-si結構照光與不照光的IV曲線圖 . . . . .	54	圖4-8蝕刻電流密度20 mA/cm <sup>2</sup> 的多孔矽/N-si結構照光與不照光的IV曲線圖 . . . . .	55	圖4-9蝕刻電流密度40 mA/cm <sup>2</sup> 的多孔矽/N-si結構照光與不照光的IV曲線圖 . . . . .	55	圖4-10漸變蝕刻電流密度的多孔矽/N-si結構照光與不照光的IV曲線圖 . . . . .	56	圖4-11多孔矽蕭特基電極製作流程 . . . . .	57	圖4-12多孔矽蕭特基電極 . . . . .	58	圖4-13多孔矽蕭特基電極披覆SiO <sub>2</sub> . . . . .	58	圖4-14多孔矽蕭特基電極披覆TiO <sub>2</sub> . . . . .	59	圖4-15多孔矽MSM製作流程圖 . . . . .	60	圖4-16多孔矽MSM指叉電極的暗電流曲線與照射氦氖雷射光源632.8 nm波長的光電流 . . . . .	61	圖4-17多孔矽MSM指叉電極披覆LPD-TiO <sub>2</sub> 的暗電流曲線與照射氦氖雷射光源632.8 nm波長的光電流 . . . . .	61	圖4-18多孔矽MSM指叉電極披覆LPD-SiO <sub>2</sub> 的暗電流曲線與照射氦氖雷射光源632.8 nm波長的光電流 . . . . .	62	圖4-19多孔矽MSM結構的暗電流比較 . . . . .	62	圖4-20多孔矽MOS製作流程圖 . . . . .	63	圖4-21多孔矽MOS結構, 氧化層為SiO <sub>2</sub> . . . . .	64	圖4-22多孔矽MOS結構, 氧化層為TiO <sub>2</sub> . . . . .	64	表目錄 表(一) 多孔矽蝕刻參數表 . . . . .	65	表(二) 多孔矽光暗電流比與孔隙率參數表 . . . . .	65	表(三) 多孔矽理想因子參數表 . . . . .	66	表(四) 多孔矽蕭特基電極參數表 . . . . .	66	表(五) 多孔矽MSM光檢測器 . . . . .	67	表(六) 多孔矽MOS . . . . .	68	表(七) 多孔矽MSM與MOS比較 . . . . .	69
--	----	---	----	---	----	--	----	-----------------------------	----	-------------------------------	----	--------------------------	----	---------------------------	----	-----------------------------------	----	--	----	---	----	---	----	---	----	--	----	-----------------------------	----	-------------------------	----	---	----	---	----	----------------------------	----	--	----	---	----	---	----	-------------------------------	----	----------------------------	----	---	----	---	----	-----------------------------	----	--------------------------------	----	---------------------------	----	----------------------------	----	---------------------------	----	-----------------------	----	-----------------------------	----

## 參考文獻

- [1] A. Uhir, " Electrolytic shaping of germanium and silicon ", The Bell System Tech. J., vol.35, p.333-347 (1956).
- [2] Pickering, M.J.J.Beale, D.J.Robbins, P.J.Pearson and R.Greef, J.Phys. C:Solid State Phys., 17, 6535 (1984).
- [3] R.R. Bilyalov, R. Liidemann, W. Wettling, L. Stalmans, J. Poortmans, J. Nijs, L. Schirone, G. Sotgiu, S. Strehlke, C. Levy-Clement, Sol. Energy Mater.Sol.Cells 60, p.391 (2000).
- [4] R. Bilyalov, L. Stalmans, G. Beaucarne, R. Loo, M. Caymax, J. Poortmans, J. Nijs, Sol. Engery Mater. Sol. Cells 65, p.477 (2001).
- [5] L. T. Canham., Applied Physics Letters, vol.57, Iss.10, p.1046-1048 (1990).
- [6] V. Lehmann and U. Gosele, , Applied Physics Letter, vol.58, Iss8 p856~858 (1991).
- [7] V. Lehmann and U. Gosele, " Evidence for Quantum confinement in Photoluminescence of Porous Si ", US. Patent, No.751, 800, 29th, Dec.(1991).
- [8] V.M.Aroutiounian,K.R.Maroutyan,A.L.Zatikyan,K.J.Touryan, Elsevier Science (2002).
- [9] Yu, L.Z.; Wie, C.R.;Electronics Letters Volume 28, Issue 10, Page(s):911 – 913 (1992).
- [10] Yen-Ann Chen; Nai-Yuan Liang; Li-Hong Laih; Wen-Chin Tsay; Mao-Nan Chang;Electronics Letters Volume 33, Issue 17 Page(s):1489 - 1490 (1997).
- [11] Guardini, R.; Bellutti, P.; IEEE International Conference on25-28 March Page(s): 227 – 229 (1996).
- [12] Lee, M.K.; Wang, Y.H.; Chu, C.H.;Quantum Electronics, IEEE Journal of Volume 33, Issue 12, Page(s):2199 – 2202 (1997).
- [13] L. S. Chuah', C. W. Chin2, Z. Hassan, H. Abu Hassan, IEEE, ICSE2006 Proc. 2006, Kuala Lumpur, Malaysia (2006).
- [14] Ming-Kwei Lee; Yu-Chu Tseng; Solid-State and Integrated Circuit Technology, 1995 4th International Conference on24-28 Page(s):57- 59 (1995).
- [15] Duerinckx, F.; Kuzma-Filipek, I., Electron Device Letters,IEEE Vol.27, Is.10, pp. 837 – 839 (2006).
- [16] Hyunwoo Lee,; Eunjoo Lee,;; Nanotechnology Materials and Devices Conference, 2006. NMDC 2006. IEEE Volume 1,Page(s):340 – 341 (2006).
- [17] Weiss, S. M.; Fauchet, P. M.;Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of Volume 12, Issue 6, Part 2, Page(s):1514 – 1519 (2006).
- [18] Arrand, H.F.; Benson, T.M.; Loni, A.; Arens-Fischer, R.; Photonics Technology Letters, IEEE Volume 10, Issue 10, Page(s):1467 – 1469 (1998).
- [19] Vorozov, N.; Dolgyi, L.; Yakovtseva, V.; Bondarenko, V.; Balucani, M.;Electronics Letters Volume 36, Issue 8, Page(s):722 – 723 (2000).
- [20] X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, " Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polariztion in HF Solution ", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, pp.1561-1565 1989).
- [21] V. Lehmann and U. Gosele, " Porous silicon formation: A quantum wire effect ", Appl. Phys.Lett. Vol. 58, pp.856-858 (1991).
- [22] R. L. Smith and S. D. Collins, " Porous Silicon Formaton Mechanisms ", J. Appl. Phys., Vol. 71, pp.R1-R22 (1992).
- [23] X. G. Zhang, " Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon ", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 151, pp.C69-C80

- (2004).
- [24] C. H. Huang, " Quality Optimization of Liquid Phase Deposition SiO<sub>2</sub> Film On Silicon " , Jan. J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 7A, pp.4622 (2002).
- [25] M. P. Houg, C. J. Huang and Y. H. Wang, J. Appl. Phys., Vol 82, pp.5788, (1997).
- [26] M. P. Houg, Y. H. Wang, C. J. Huang, S. P. Huang, and W. J. Chang, Solid-State Electronics, Vol. 44, pp. 1917 (2000).
- [27] 李明達、石忠民, 「以液相沉積法生長氧化鈦薄膜及應用」, 國立中山大學電機工程學系博士論文 (2005)。
- [28] B. Unal and S. C. Bayliss, " Electroluminescence and photovoltaic effects of anidically fabricated metal/porous Si/Si sandwich structures based on n-type ultraviolet-porous Si " , J. Appl. Phys., Vol. 80, pp.3532-3539 (1996).
- [29] R. Herino, " Pore size distribution in porous silicon " , Properties of Porous Silicon, p89 (1997).
- [30] Borkowska, A.; Domaradzki, J.; Kaczmarek, D. " Characterization of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> Transparent Thin Films for Microelectronics Applications " , IEEE CNF, Page(s):5 – 8 (2006).
- [31] Libertino, S.; Aiello, V.; Fiorenza, P.; Fichera, M.; Scandurra, A.; Sinatra, F.; " New method for the detection of enzyme immobilized on Si-based glucose Biosensors " , IEEE CNF, Page(s):478 – 481 (2007).