บทที่ 2
รูพรุนจากการกัดทางไฟฟ้าเคมี

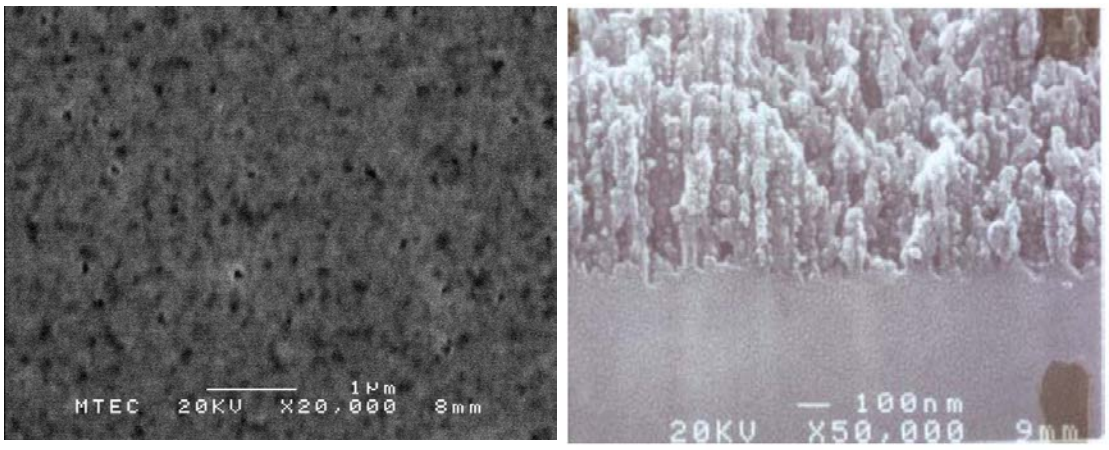
ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎีรูพรุน วิธีการสร้างรูพรุนโดยเน้นไปที่วิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี กลไกในการเกิดรูพรุน ความพรุนของวัสดุ

2.1 ทฤษฎีรูพรุนจากการกัดทางไฟฟ้าเคมี

ซิลิคอนรูพรุน เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อน มีทั้งโครงสร้างที่เป็นระเบียบ และไม่เป็นระเบียบ ภายในของซิลิคอนรูพรุนอะตอมนั้นนอกจากจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบเหมือนกับผลึกซิลิคอนเดี่ยว แต่ยังพบว่ามีจุดบกพร่องของผลึก ช่องว่าง ระยะห่างของช่องว่าง และพันธะแขนขาดกับอะตอมข้างเคียง โครงสร้างที่มีขนาดเล็กนี้สามารถพบได้ 2 รูปแบบ คือ จุด และแท่ง หรือเป็นแบบผสม ผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตรนี้มีลักษณะแข็งเปราะ และมีรูพรุน ซิลิคอนรูพรุนจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจ มีบทความจำนวนมากพยายามอธิบายถึงคุณสมบัติทางด้านเคมีและฟิสิกส์ของซิลิคอนรูพรุน และได้นำซิลิคอนรูพรุนมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านต่างๆ เช่น ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ทางด้านการแพทย์ เป็นต้น

2.1.1 โครงสร้างรูพรุนของซิลิคอน

ซิลิคอนรูพรุน คือ ผลึกซิลิคอนที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก โดยในชั้นความพรุนนี้ จะประกอบไปด้วยโครงสร้างของผลึกซิลิคอนที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรจนถึงระดับไมโครเมตร โดยในแต่ละชั้นจะมีขนาดโครงสร้างที่แตกต่างกันออกไป ดังรูปที่ 2.1



(ก) (ข)

รูปที่ 2.1 โครงสร้างรูพรุนของซิลิคอน (ก) ภาพพื้นผิว (ข) ภาพตัดขวาง

โครงสร้างรูพรุนของซิลิคอนในรูปที่ 2.1 เกิดขึ้นจากกระบวนการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical etching) นอกจากนี้ จากการศึกษาโครงสร้างรูพรุนของซิลิคอน ยังพบต่อไปอีกว่าที่บริเวณผิวของรูพรุนไมโครซิลิคอนนั้นยังประกอบไปด้วยพันธะของซิลิคอนไฮไดด์ (Si:H) หรือ ซิลิคอนออกซิไฮไดด์ (Si:O:H) ปกคลุมอยู่ที่ผิวโดยทั่วไป

2.1.2 การแบ่งประเภทรูพรุน

รูพรุนของซิลิคอนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท [18] คือ

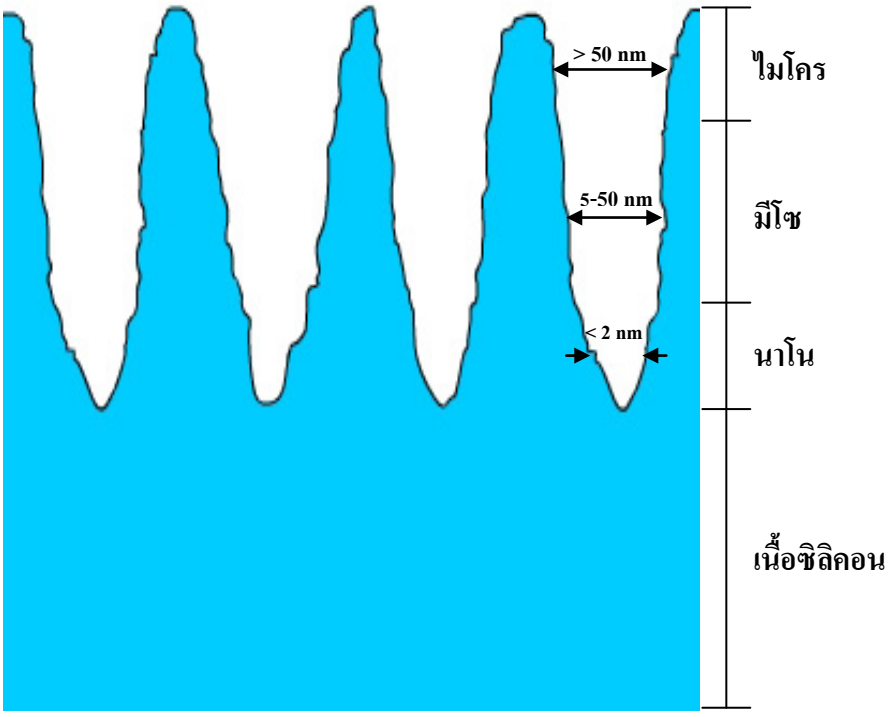
1. แบ่งตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน

รูพรุนของซิลิคอนสามารถแบ่งได้ตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ดังนี้

1.1 โครงสร้างของชั้นรูพรุนไมโคร (microporous) เป็นชั้นรูพรุนของซิลิคอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ขึ้นไป

1.2 โครงสร้างของชั้นรูพรุนมีโซ (mesoporous) เป็นชั้นรูพรุนของซิลิคอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อยู่ระหว่าง 5 นาโนเมตร ถึง 50 นาโนเมตร

1.3 โครงสร้างของชั้นรูพรุนนาโน (nanoporous) เป็นชั้นรูพรุนของซิลิคอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เล็กกว่า 5 นาโนเมตร ลงไป โดยโครงสร้างในชั้นนี้จะติดกับเนื้อของซิลิคอน



รูปที่ 2.2 ภาพจำลองโครงสร้างรูพรุนที่มีขนาดต่างๆ กัน

2. แบ่งตามลักษณะของรูพรุน

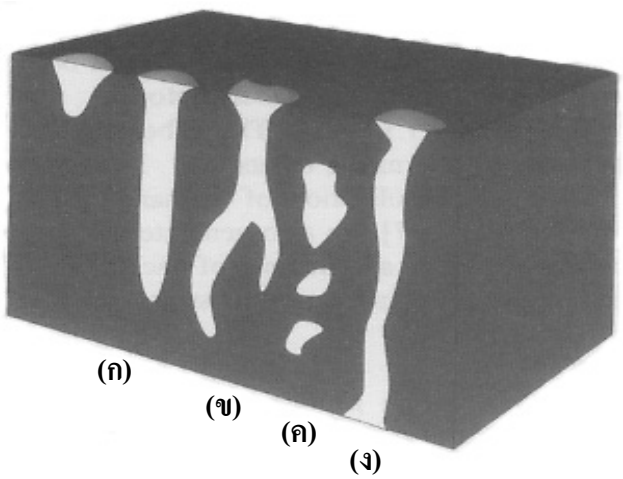
ลักษณะรูพรุนสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภทหลักๆ ดังนี้

2.1 ลักษณะเป็นรูตันและไม่มีการแยกของรูพรุน (blind)

2.2 ลักษณะเป็นรูตันและมีการแยกออกของรูพรุน (banched)

2.3 ลักษณะเป็นโพรงอากาศผิวปิดทุกด้าน (totally isolated)

2.4 ลักษณะเป็นรูกลวงทะลุออกไปยังอีกด้าน (through)



รูปที่ 2.3 ภาพจำลองรูพรุนลักษณะต่าง ๆ กัน
(ก) ลักษณะเป็นรูตันและไม่มีการแยกของรูพรุน
(ข) ลักษณะเป็นรูตันและมีการแยกออกของรูพรุน
(ค) ลักษณะเป็นโพรงอากาศผิวปิดทุกด้าน
(ง) ลักษณะเป็นรูกลวงทะลุออกไปยังอีกด้าน

3. แบ่งตามรูปร่างของรูพรุน

รูปร่างรูพรุนสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ประเภทหลักๆ ดังนี้

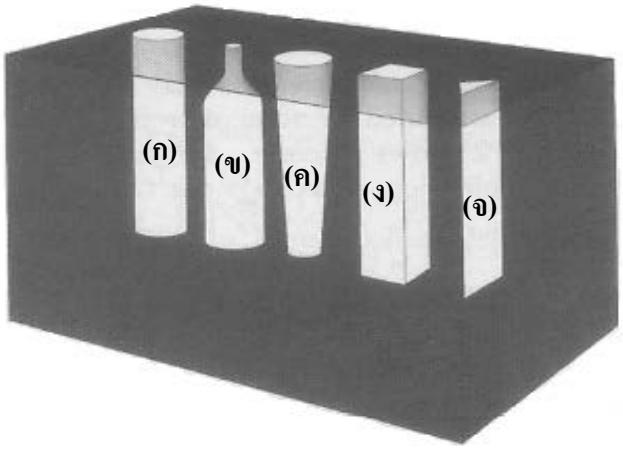
3.1 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก (cylindrical)

3.2 รูพรุนที่มีรูปร่างคล้ายขวดน้ำหมึก (ing-bottle)

3.3 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกรวย (funnel)

3.4 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ (cuboid)

3.5 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงสามเหลี่ยมพีระมิด (triangular)



รูปที่ 2.4 ภาพจำลองรูพรุนรูปร่างต่าง ๆ

(ก) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก (ข) รูพรุนที่มีรูปร่างคล้ายขวดน้ำหมึก

(ค) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกรวย (ง) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์

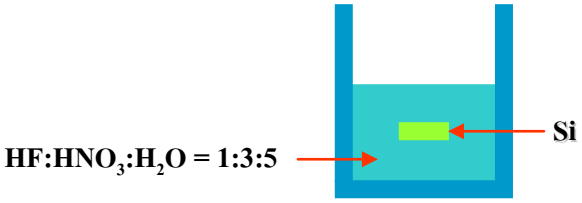
(จ) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงสามเหลี่ยมพีระมิด

2.2 เทคนิคการสร้างรูพรุน

กระบวนการสร้างรูพรุนมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน แต่จะขอพิจารณาถึงเทคนิคการสร้างรุพรุนที่เหมาะสม สามารถควบคุมตัวแปรต่างๆ ในการสร้างได้ และสามารถทำการสร้างในห้องปฏิบัติการศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ได้

2.2.1 การสร้างรูพรุนด้วยวิธีการกัดแบบย้อมสี (stain etching)

การสร้างรูพรุน ด้วยวิธีการกัดแบบย้อมสี เป็นเทคนิคที่ทำการจุ่มแผ่นซิลิคอนลงในสารประกอบของกรดไฮโดรฟลูออริก (hydrofluoric acid : HF) ซึ่งจะประกอบด้วย สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก กรดไนตริก (nitric : HNO_3) และน้ำ ในอัตราส่วน 1:3:5 เป็นส่วนประกอบหลัก นอกจากนี้ยังอาจมีการใช้การกระตุ้นด้วยแสงสว่างในขณะที่ทำการกัดด้วยปฏิกิริยาเคมี เพื่อเป็นตัวช่วยการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5 ภาพตัดขวางของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการกัดแบบย้อมสี

จากรูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของการกัดแบบย้อมสีคือ การทำให้เกิดประจุโฮล เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาการกัดเนื้อซิลิคอน ซึ่งส่วนมากจะนิยมใช้สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เพื่อทำให้เกิดประจุโฮล หลังจากนั้นประจุโฮลที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับซิลิคอนและน้ำ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ซิลิคอนไดออกไซด์ ขณะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้เอง สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกก็จะกัดเนื้อซิลิคอนไดออกไซด์บางส่วนออก ซึ่งการเกิดซิลิคอนไดออกไซด์ และการถูกกัดของซิลิคอนไดออกไซด์จะเป็นแบบสุ่ม เนื่องจากไม่มีกลไกในการควบคุมทิศทางการทำปฏิกิริยา ดังนั้นลักษณะโครงสร้างที่ได้จึงมักจะไม่มีรูปแบบ (non-uniform)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการกัดแบบย้อมสีสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้คือ

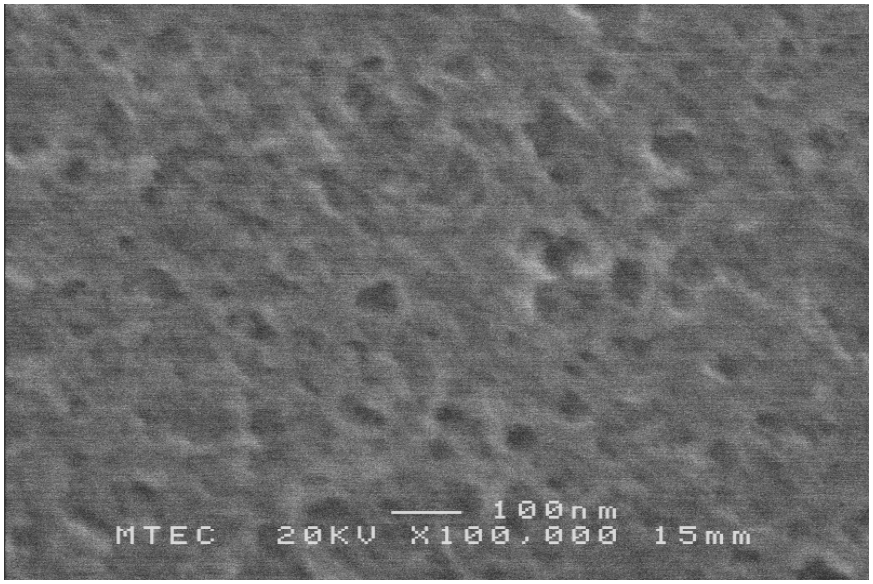
Cathode: $HNO_3 + 3H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O + 3h^+$ (2.1)

Anode : $nh^+ + Si + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4-n)e^-$ (2.2)

$SiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$ (2.3)

Overall : $3Si + 4HNO_3 + 18HF \longrightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O + 3(4-n)h^+ + 3(4-n)e^-$ (2.4)

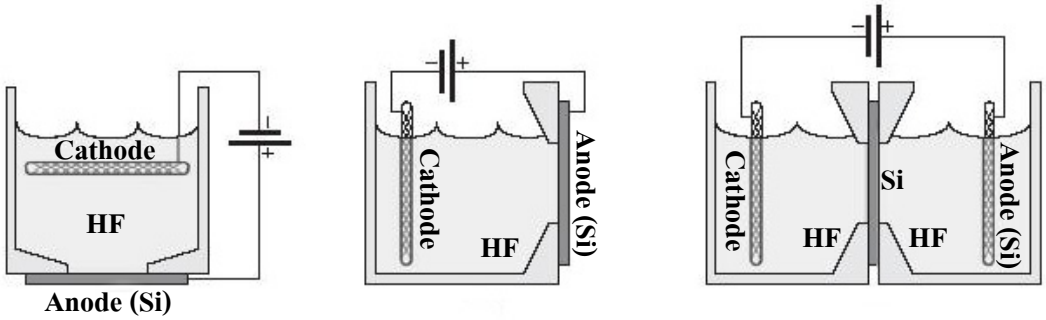
ในระหว่างกระบวนการกัดจะสังเกตเห็นว่า บริเวณที่กำลังทำปฏิกิริยาจะมีสีสันเปลี่ยนไปในรูปแบบที่คล้ายกับวงเวียนสีของชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากความหนาของชั้นรูพรุนที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง เช่น มีการเปลี่ยนแปลงของสีสันจากสีน้ำเงินเป็นสีเขียวและสีทองตามลำดับ ส่วนความหนาของชั้นรูพรุนที่ได้จากกระบวนการกัดแบบย้อมสีจะมีค่าประมาณ 100 nm และพื้นผิวของชั้นรูพรุนที่เกิดจากกระบวนการกัดแบบย้อมสีจะมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ภาพพื้นผิวของชั้นรูพรุนที่ได้จากการกัดแบบย้อมสี

2.2.2 การสร้างรูพรุนด้วยวิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี (anodization)

การสร้างรูพรุนด้วยวิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี หรือที่เรียกว่า แอโนไดซ์เซชัน เป็นวิธีที่สามารถควบคุมปฏิกิริยาในการสร้างรูพรุน ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดชั้นรูพรุนที่มีความสม่ำเสมอ (uniform) ทั่วกันทั้งแผ่น วิธีการแอโนไดซ์เซชันนี้จะใช้อุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้าเคมี แสดงดังรูปที่ 2.7

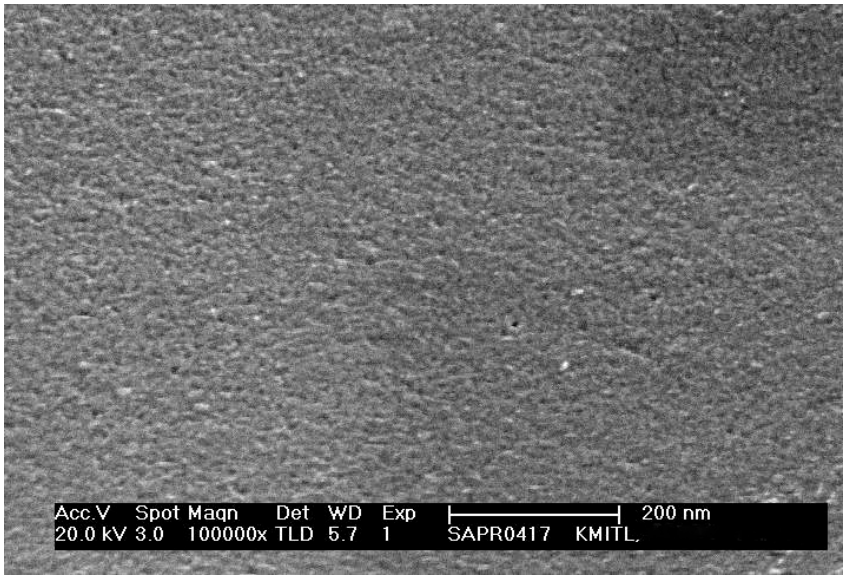


(ก) **(ข)** **(ค)**

รูปที่ 2.7 ภาพตัดขวางของอุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน
(ก) เซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวตั้ง (ข) เซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวนอน
(ค) เซลล์แท็งก์คู่ในแนวนอน

อุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันนี้จะประกอบด้วย แผ่นซิลิคอนอยู่ที่ขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดจะจุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จากรูปที่ 2.7 (ก) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวตั้ง (single tank vertical cell) มีจุดเด่นอยู่ที่ขณะทำการสร้างพอรัสซิลิคอนสามารถฉายแสงเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัดได้ง่าย เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 2.7 (ข) จะเห็นได้ว่าเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวนอน (single tank lateral cell) นั้นทำการฉายแสงได้ยากกว่า ส่วนรูปที่ 2.7 (ค) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์คู่ในแนวนอน (double tank lateral cell) ซึ่งพัฒนามาจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวนอน เพื่อใช้ต่อร่วมกับปั๊ม (pump) ทำให้มีการไหลเวียนของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกตลอดเวลาส่งผลทำให้ได้ชั้นพอรัสซิลิคอนที่สม่ำเสมอมากขึ้น แต่ก็ยังมีปัญหาในการฉายแสงเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัด โดยส่วนใหญ่การสร้างชั้นพอรัสซิลิคอนด้วยวิธีแอโนไดซ์เซชันจะมีเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในระหว่างการสร้างก็คือ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก การผสมเอทานอลเพื่อช่วยให้เกิดความสม่ำเสมอของชั้นพอรัสซิลิคอนมากขึ้น เวลา และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการแอโนไดซ์เซชัน ซึ่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นจะมีผลทำให้บริเวณผิวของแผ่นซิลิคอนที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกถูกกัดเป็นรูพรุนขนาดเล็กๆ จำนวนมาก โดยการสร้างรูพรุนด้วยวิธีการแอโนไดซ์เซชันนี้ สามารถควบคุมความสม่ำเสมอ ความพรุน และความหนาของรู

พรุน ได้ดีกว่าวิธีการกัดแบบย้อมสี โดยภาพพื้นผิวของชั้นรูพรุนที่เกิดกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะมีลักษณะสม่ำเสมอกว่าวิธีการกัดแบบย้อมสี แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ภาพพื้นผิวของชั้นรูพรุนที่ได้จากกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

การสร้างรูพรุนด้วยวิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี [31] เป็นวิธีการที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก โดยขบวนการทางไฟฟ้าเคมีเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่มีการถ่ายเทของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นภายในระบบ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมของสารมีการสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ดังตัวอย่างเช่น สาร M มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ n คือ มีอิเล็กตรอน n อนุภาคโคจรอยู่ในวงนอกสุดของอะตอม สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดังนี้ คือ

$$M = M^{n+} + ne^{-} \tag{2.5}$$

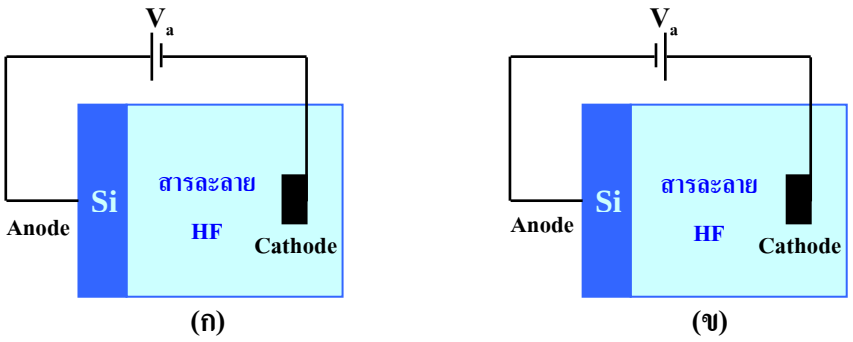
โดยบริเวณที่ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นจะถูกเรียกว่า แอโนด (anode) ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเรียกเป็น ปฏิกิริยาแอโนดิก (anodic reaction)

2. ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อิเล็กตรอนที่เกิดจากแต่ละอะตอมของสารชนิดหนึ่งถูกถ่ายเท และเข้าร่วมเป็นส่วนหนึ่งของสารอีกชนิดหนึ่ง ดังตัวอย่างเช่นไอออนของโลหะในสารละลายปฏิกิริยารีดักชันสามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้ คือ

$$M^{n+} + e^{-} = M^{(n-1)+} \qquad (2.6)$$

โดยบริเวณที่ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นจะถูกเรียกว่า แคโทด (cathode) ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันจึงเรียกเป็น ปฏิกิริยาแคโทดิก (cathodic reaction)

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาทั้งระบบแล้ว ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นจะต้องประกอบด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างละหนึ่งปฏิกิริยาเป็นอย่างน้อย ดังเช่นในระบบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด ที่ต่อกันในสารละลายอิเล็กโตรไลท์ โดยสารอันหนึ่งจะเป็นแอโนดหรือสารที่ถูกกัด ส่วนสารอีกชิ้นหนึ่งจะเป็นแคโทด



รูปที่ 2.9 ลักษณะการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะต่าง
(ก) แบบแอโนดิก (ข) แบบแคโทดิก

พิจารณาเซลล์ไฟฟ้าในรูปที่ 2.9 ทางด้านซ้ายจะเป็นขั้วไฟฟ้าของแผ่นซิลิคอน (Si) ซึ่งจะถูกจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลท์ โดยในที่นี้ได้แก่ สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ส่วนทางด้านขวาจะเป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นขั้วอิเล็กโตรดที่ถูกจุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเช่นกัน จากรูปจะเห็นได้ว่ามีลักษณะในการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมี มีอยู่ 2 ลักษณะด้วยกัน คือ

1. การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิก (anodic bias)

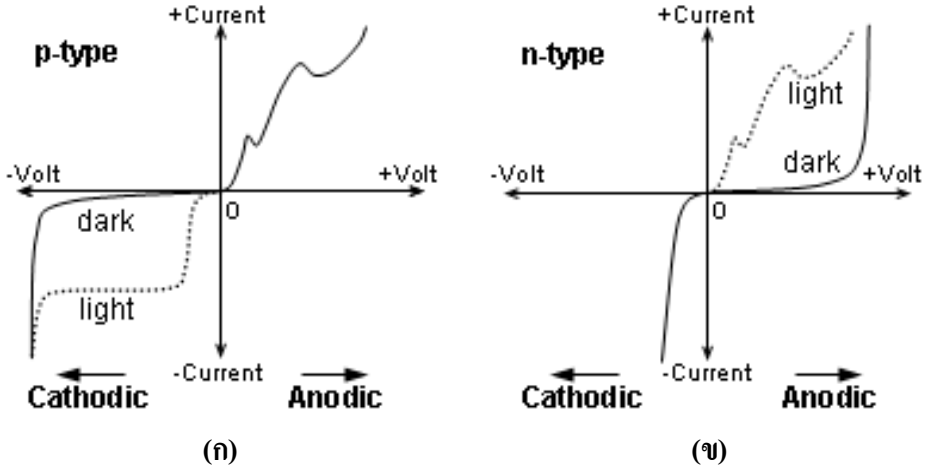
เป็นการไบอัสในลักษณะที่ขั้วไฟฟ้าของแผ่นซิลิคอนจะอยู่ทางขั้วบวก ส่วนขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะอยู่ทางขั้วลบ การไบอัสในลักษณะเช่นนี้ แผ่นซิลิคอนจะเป็นขั้วแอโนด มีผลทำให้แผ่นซิลิคอนสามารถถูกกัดได้

2. การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแคโทดิก (cathodic bias)

เป็นการไบอัสในลักษณะที่ขั้วไฟฟ้าของแผ่นซิลิคอนจะอยู่ทางขั้วลบ ส่วนขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะอยู่ทางขั้วบวก การไบอัสในลักษณะเช่นนี้ แผ่นซิลิคอนจะเป็นขั้วแคโทด ทำให้ไม่เกิดการกัดแผ่นซิลิคอน

2.3.1 ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

ลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับสร้างชั้นรูพรุนมีลักษณะและพฤติกรรมเป็นแบบช็อตกีไดโอด (schottky diode) ที่เกิดขึ้นจากการสัมผัสกันระหว่างวัสดุสองชนิด คือ แผ่นซิลิคอนกับสารละลายอิเล็กโตรไลท์ ซึ่งในที่นี้ได้แก่ สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยจะพิจารณาถึงลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ระหว่างแผ่นซิลิคอนชนิดพีและเอ็นในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ภายใต้เงื่อนไขในการถูกฉายแสงและไม่ถูกฉายแสง แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.10 ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีระหว่างแผ่นซิลิคอน (ก) ชนิดพี และ (ข) ชนิดเอ็น ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

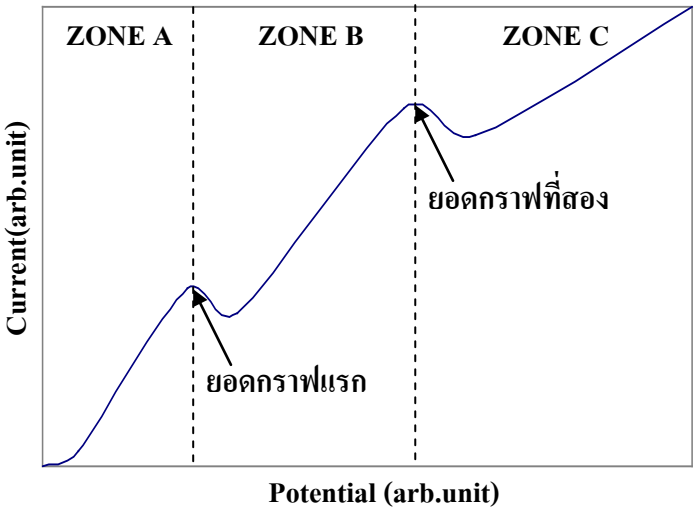
จากรูปที่ 2.10 แสดงถึงลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีระหว่างแผ่นซิลิคอนชนิดพี และเอ็นในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยจะเห็นได้ว่ามีลักษณะในการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีอยู่สองลักษณะด้วยกัน คือ การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิก และการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแคโทดิก สำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดพี การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิก ลักษณะของกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่ได้จะมีลักษณะเช่นเดียวกันกับการไบอัสแบบตรง (forward bias) ส่วนการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแคโทดิก ลักษณะของกระแส และแรงดันไฟฟ้าจะมีลักษณะเหมือนกับการไบอัสแบบย้อยกลับ (reverse bias) โดยจะมีกระแสรั่วซึ่งเกิดขึ้นจากผลของพาหะส่วนน้อยภายในแผ่นซิลิคอนชนิดพี และจากผลของการฉายแสง เช่นเดียวกันกับไดโอดทั่วไป ส่วนในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าจะมีลักษณะตรงกันข้ามกับแผ่นซิลิคอนชนิดพี โดยการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิกสำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นจะมีลักษณะเช่นเดียวกันกับการไบอัสแบบย้อนกลับ ส่วนการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแคโทดิก ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่ได้จะมีลักษณะเดียวกันกับการไบอัสแบบตรง

ตารางที่ 2.1 ลักษณะสำคัญที่เกิดขึ้น เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่แตกต่างกัน

ชนิดของแผ่นซิลิคอน	**ลักษณะการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมี**	
	แบบแคโทดิก	**แบบแอโนดิก**
ชนิดพี	**- เนื้อของแผ่นซิลิคอนจะไม่ถูกกัด** **- ลักษณะการไบอัสเป็นแบบย้อนกลับ**	**- เนื้อของแผ่นซิลิคอนถูกกัด โดย** - จะเกิดโครงสร้างของรูพรุนที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ - จะเกิดการขัดผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงๆ **- ลักษณะการไบอัสเป็นแบบตรง**
ชนิดเอ็น	**- เนื้อของแผ่นซิลิคอนจะไม่ถูกกัด** **- ลักษณะการไบอัสเป็นแบบตรง**	**- เนื้อของแผ่นซิลิคอนถูกกัดก็ต่อเมื่อทำการฉายแสง โดย** - จะเกิดโครงสร้างของรูพรุนที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ - จะเกิดการขัดผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงๆ **- ลักษณะการไบอัสเป็นแบบย้อนกลับ**

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองมีลักษณะเป็นรอยสัมผัสช็อตกีเหมือนกัน โดยการเกิดรูพรุนจะเกิดขึ้นเฉพาะเงื่อนไขในการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิกเท่านั้น ส่วนการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแคโทดิก จะไม่เกิดรูพรุนขึ้นไม่ว่าชนิดของแผ่นซิลิคอนจะเป็นชนิดพี หรือชนิดเอ็นก็ตาม โดยส่วนของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิกนั้น เป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ ดังนั้นในระหว่างการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิกจึงจำเป็นที่จะต้องทำการฉายแสงลงบนผิวด้านหลังของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นด้วย ทั้งนี้ก็เพื่อทำให้เกิดพาหะส่วนน้อย (โฮล) ขึ้นภายในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น โดยโฮลจะเป็นตัวการที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในกลไกในการเกิดรูพรุน

จากการพิจารณาลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีเฉพาะในส่วนที่มีการไบอัสแบบแอโนดิกของทั้งแผ่นซิลิคอนชนิดพี และชนิดเอ็น (ที่ได้ทำการฉายแสงขณะไบอัส) พบว่า มีลักษณะความสัมพันธ์ แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีในส่วนที่มีการไบอัสแบบแอโนดิก

จากรูปที่ 2.11 ลักษณะความสัมพันธ์ดังกล่าวจะประกอบไปด้วยยอดกราฟอยู่ 2 จุดด้วยกัน โดยยอดกราฟทั้งสองจุดนี้จะเป็นตัวชี้และแบ่งแยกบริเวณที่มีลักษณะการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอนที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 บริเวณ ได้แก่ บริเวณ A, B และ C ตามลำดับ โดยในบริเวณ A เป็นช่วงในการเริ่มสร้างรูพรุน จะเป็นบริเวณที่เนื้อของแผ่นซิลิคอนจะถูกกัดเป็นรูพรุนขนาดเล็กๆ ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดโครงสร้างของชั้นรูพรุนขึ้นมาก็ต่อเมื่อค่ากระแส ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะต้องมีค่าน้อยกว่าค่าของกระแสสูงสุดที่ยอดกราฟแรก ส่วนในบริเวณ B เป็นช่วงการกัดที่ทำให้เกิดรูพรุน ส่วนช่วงที่อยู่ถัดมาจะเป็นบริเวณที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการกัดเนื้อของซิลิคอน จากลักษณะการกัดที่ทำให้เกิดโครงสร้างของชั้นรูพรุนไปสู่ลักษณะช่วงการกัดแบบขัดผิวหน้า (electropolishing regions) ซึ่งอยู่ในบริเวณ C โดยโครงสร้างของชั้นรูพรุนที่เกิดขึ้นในบริเวณ B นี้จะมีลักษณะเป็นรูพรุนเช่นเดียวกันกับรูพรุนที่เกิดขึ้นในบริเวณแรก แต่จะมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ใหญ่กว่าและสามารถเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นได้อย่างรวดเร็ว เมื่อความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจนเข้าสู่การกัดในลักษณะแบบขัดผิวหน้า ณ ตำแหน่งที่ค่าของกระแสมีค่าสูงสุดที่ยอดกราฟที่สอง และเมื่อพิจารณาจากยอดกราฟทั้งสองจุดในรูปจะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อทำการเพิ่มค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีให้มีค่ามากขึ้นจนกระแสภายในเซลล์ไฟฟ้ามีค่าสูงสุดแล้ว หลังจากนั้นกระแสก็จะเริ่มมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดปรากฏการณ์อิมพีแดนซ์เชิงลบ (negative impedance) ขึ้น โดยจากรูปที่ 2.11

- ในส่วนของยอดกราฟแรก

สำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดพี จะเป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ ผลของขนาดควอนตัมขึ้นภายในโครงสร้าง มีผลทำให้ช่องว่างพลังงานภายในมีความกว้างมากขึ้นกว่าเดิมได้ จนกระทั่ง

ทำให้พาหะนำกระแสไม่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างส่วนนั้นได้ ทำให้ค่าความต้านทานภายในของมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งนำไปสู่การที่กระแสมีค่าลดลง

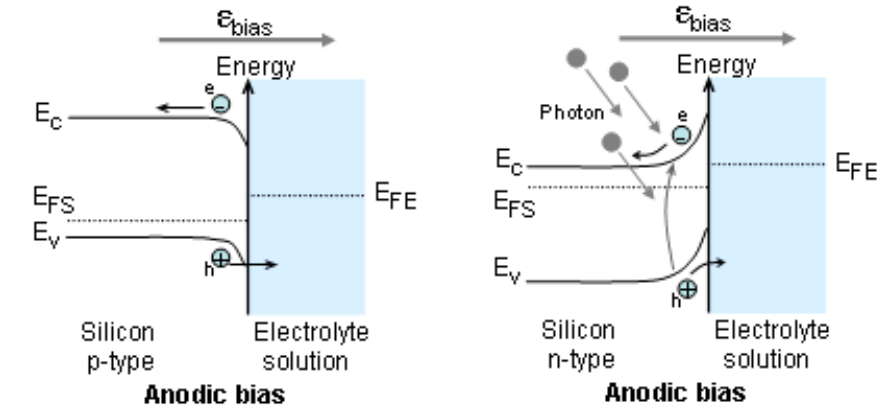
สำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น จะเป็นผลมาจากการเกิดบริเวณปลอดพาหะนำกระแสขึ้นรอบๆ โครงสร้างของรูพรุน และเมื่อโครงสร้างของรูพรุนมีขนาดเล็กลงไปเรื่อยๆ จนบริเวณปลอดพาหะนำกระแสสามารถครอบคลุมโครงสร้างของรูพรุนได้ทั้งหมด มีผลทำให้พาหะนำกระแสไม่สามารถผ่านเข้าไปในบริเวณนั้นได้ ทำให้ค่าความต้านทานภายในชั้นความพรุนนี้มีค่าเพิ่มขึ้น

- ในส่วนยอดกราฟที่สอง

ซึ่งอยู่ระหว่างบริเวณช่วงการกัดที่ทำให้เกิดรูพรุน กับช่วงการกัดแบบขัดผิวหน้า การที่กระแสมีค่าลดลงเป็นผลมาจากการเกิดออกไซด์ที่บริเวณผิวของรูพรุนในระหว่างกระบวนการกัดนั่นเอง

2.3.2 ลักษณะแถบพลังงานที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีลักษณะเป็นแบบช็อตกีโดยจะมีลักษณะของแถบพลังงานที่บริเวณผิวสัมผัส แสดงดังรูปที่ 2.12



(ก) **(ข)**

รูปที่ 2.12 ลักษณะแถบพลังงานที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอน
(ก) ชนิดพี และ (ข) ชนิดเอ็น กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

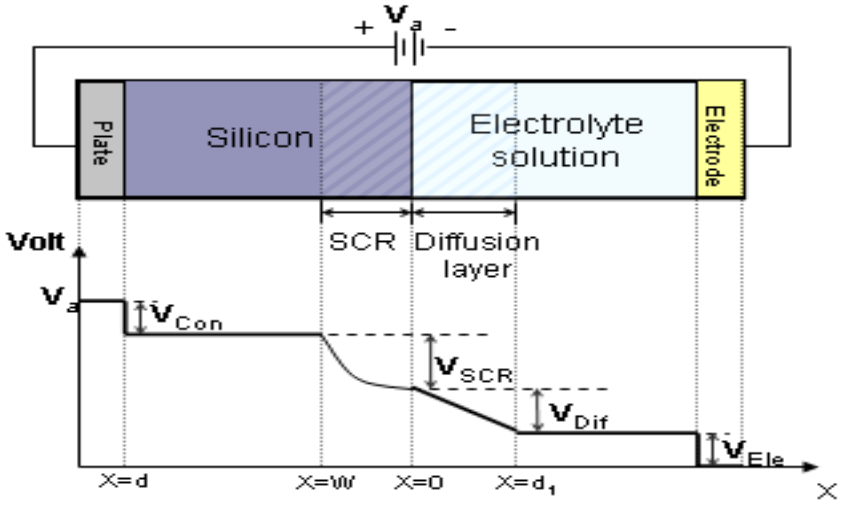
จากภาพข้างต้นจะเห็นได้ว่า มีการโค้งงอของแถบพลังงานเกิดขึ้นที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดย

ในแผ่นซิลิคอนชนิดพี การโค้งงอของแถบพลังงาน ณ บริเวณผิวสัมผัสจะมีลักษณะโค้งงอลง ซึ่งภายใต้การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิก กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านผิวสัมผัสได้ เนื่องจากเป็นการไบอัสแบบตรง ทำให้เกิดกระบวนการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอนอย่างต่อเนื่องขึ้นได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ก)

ในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น การโค้งงอของแถบพลังงาน ณ บริเวณผิวสัมผัสจะมีลักษณะโค้งงอขึ้น โดยการโค้งงอจะมีค่ามากขึ้นกว่าเดิมเมื่อแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นอยู่ภายใต้การไบอัสแบบแอโนดิก ทำให้กระแสไฟฟ้าไม่สามารถไหลผ่านกำแพงศักย์ไปที่ผิวสัมผัสได้ ทำให้ไม่เกิดกระบวนการการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น ดังนั้นในระหว่างการสร้างชั้นรูพรุน จึงจำเป็นที่จะต้องทำการฉายแสงให้กับแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น ทั้งนี้ก็เพื่อเพิ่มจำนวนพาหะนำกระแสขึ้นภายในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เพื่อให้เกิดกระบวนการการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ข)

2.3.3 การกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการกัด จะประกอบด้วยแผ่นซิลิคอนถูกจุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยมีการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิก ซึ่งมีผลทำให้ที่บริเวณผิวสัมผัสต่างๆ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะมีศักดาไฟฟ้าตกคร่อม และมีการกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณต่างๆ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยที่ d เป็นความหนาของแผ่นซิลิคอน, W เป็นความกว้างของบริเวณปลอดพาหะนำกระแส และ d_1 เป็นความกว้างของบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

จากรูปที่ 2.13 จะเห็นได้ว่ามีศักดาไฟฟ้าคร่อมบริเวณต่างๆ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังนี้คือ

- ในเนื้อของแผ่นซิลิคอน จะมีศักดาไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณดังต่อไปนี้ คือ

1. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณขั้วสัมผัสระหว่างขั้วโลหะกับแผ่นซิลิคอน
2. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะนำกระแส

- ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จะมีศักดาไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณดังต่อไปนี้ คือ

3. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณขั้วสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโตรด กับสารละลายกรดไฮโดร-ฟลูออริก
4. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ (diffusion layer)

ถ้าให้ V_a เป็นศักดาไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี เราสามารถเขียนสมการศักดาไฟฟ้ารวมของระบบได้ดังนี้ คือ

$$V_a = V_{diff} + V_{SCR} + V_{Con} + V_{Elec} \quad (2.7)$$

โดย V_{diff} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่

V_{SCR} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ

V_{Con} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณขั้วสัมผัสระหว่างขั้วโลหะกับแผ่นซิลิคอน

V_{Elec} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณขั้วสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโตรดกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

ศักดาไฟฟ้า V_{con} กับ V_{elec} ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีเงื่อนไขในการสร้างชั้นของรูพรุนแบบเดียวกันจะมีค่าคงที่เสมอ ดังนั้นจึงทำให้สมการที่ (2.7) สามารถเขียนได้เป็น

$$V_a = V_{diff} + V_{SCR} + Constant \quad (2.8)$$

จากสมการที่ (2.8) จะเห็นได้ว่าศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ (V_{diff}) กับศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ เป็นตัวแปรที่สำคัญภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะเป็นตัวควบคุมพาหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดย

ในแผ่นซิลิคอนชนิดพี เนื่องจากเป็นการไบอัสแบบตรง ทำให้ไม่เกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้นในแผ่นซิลิคอน ดังนั้นศักดาไฟฟ้าหลักที่ตกคร่อมอยู่ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ก็คือ ศักดาไฟฟ้าที่

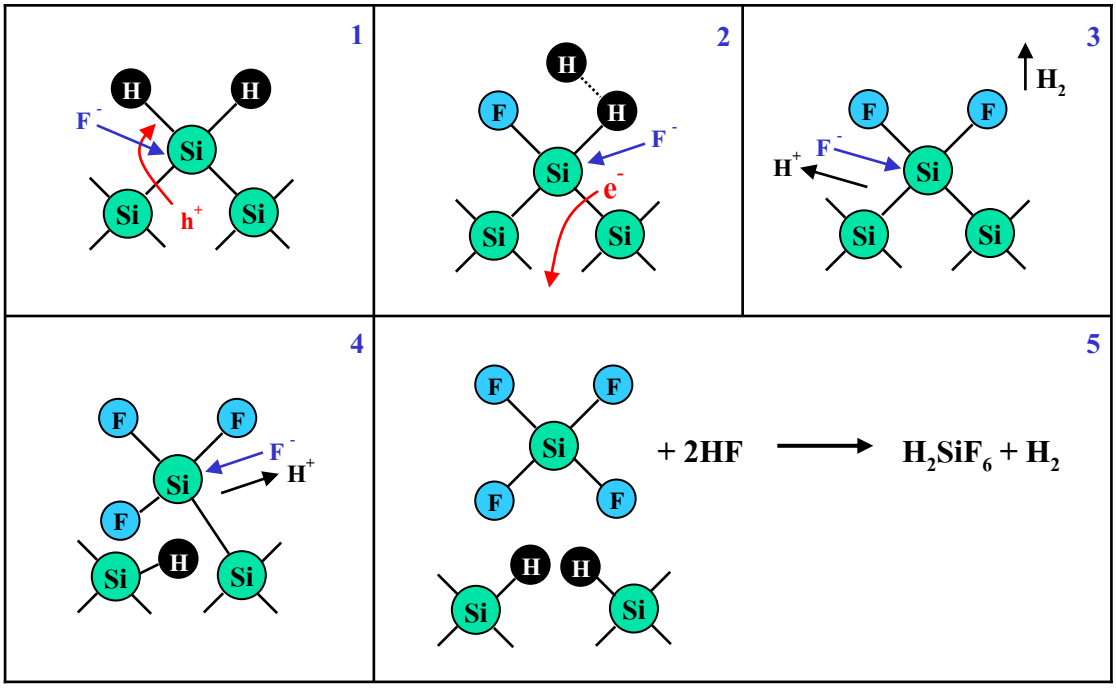
ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ โดย V_{diff} นี้จะควบคุม อิออนลบของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกตรงบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่

ในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เนื่องจากเป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ ทำให้ที่บริเวณผิวสัมผัสของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นเกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้น และเกิดศักดาไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะตกคร่อมบริเวณนี้ โดยบริเวณปลอดพาหะนี้จะเป็นตัวควบคุมพาหะนำกระแสภายในแผ่นซิลิคอน ซึ่งจะมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีในการกัด และโครงสร้างของรูพรุนที่ถูกสร้างขึ้น

2.4 กลไกในการเกิดรูพรุน

2.4.1 ปฏิกิริยาเคมีในการกัดบริเวณผิวของแผ่นซิลิคอน

ในสภาวะปกติเมื่อทำการจุ่มผลึกซิลิคอนลงไปในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกผิวหน้าของผลึกซิลิคอนจะไม่ถูกสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกทำปฏิกิริยา แต่เมื่อไรก็ตามที่แผ่นซิลิคอนถูกนำมาอยู่ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการไบอัสแบบแอโนดิกแล้ว ผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะถูกกัดเป็นรูพรุนขนาดเล็กๆ เกิดเป็นชั้นรูพรุนขึ้นมา โดยปฏิกิริยาเคมีและขั้นตอนในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอน แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ขั้นตอนและกลไกทางเคมีในการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอน

เริ่มต้นจากขั้นตอนแรกเมื่อยังไม่มีการไบอัสแบบแอโนดิก ซึ่งเป็นกระบวนการในการป้อนศักย์ไฟฟ้าบวกให้กับขั้วแอโนด (Si) ที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนจะมีอะตอมของไฮโดรเจน

ปกคลุมอยู่เต็ม มีผลทำให้อิออนของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกไม่สามารถที่จะเข้ามาทำลายพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับไฮโดรเจนอะตอมได้ (Si - H) แต่เมื่อไหร่ก็ตามที่มีการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิก โดยมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าบวกให้แก่ขั้วแอโนด (Si) จนพาหะโฮล สามารถเคลื่อนที่มาถึงบริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก มีผลทำให้พันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับไฮโดรเจนอะตอมที่ผิวสามารถถูกทำลายได้ โดยอิออนของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเกิดเป็นพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับฟลูออรีน (Si - H) ขึ้นมาแทน ดังแสดงเอาไว้ในขั้นตอนที่ 1 และเนื่องจากอิทธิพลในการโพลาไลซ์ (polarizing) ของพันธะฟลูออรีนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรก ส่งผลทำให้อิออนของฟลูออรีน (F^-) อีกตัวที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกสามารถที่จะเข้าทำลายพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับไฮโดรเจนอะตอม (Si - H) ที่ยังคงเหลืออยู่อีกข้างหนึ่งได้ พร้อมกับเกิดโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และมีการปล่อยพาหะอิเล็กตรอน 1 ตัวไปยังขั้วแอโนด ดังแสดงในขั้นตอนที่ 2 และ 3 ต่อจากนั้น จะเกิดการเหนี่ยวนำวาเลนซ์อิเล็กตรอน โดยกลุ่มของพันธะเคมีซิลิคอนกับฟลูออรีน (Si - F groups) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 และ 3 มีผลทำให้พันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับซิลิคอนที่อยู่ถัดเข้ามามีความแข็งแรงลดลง ทำให้พันธะเคมีดังกล่าวสามารถที่จะถูกทำลายได้ โดยอิออนของฟลูออรีน เกิดเป็นพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับฟลูออรีนขึ้นมาแทน ดังแสดงในขั้นตอนที่ 3 และ 4 จากขั้นตอนนี้เองจะเห็นได้ว่า อะตอมของซิลิคอนจะถูกดึงให้หลุดออกมาจากผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนพร้อมกับการเกิดพันธะเคมีระหว่างไฮโดรเจนกับซิลิคอนอะตอมที่อยู่ถัดเข้ามา ดังแสดงเอาไว้ในขั้นตอนที่ 5

ส่วนปฏิกิริยาเคมีในการกัดที่เกิดขึ้นสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้คือ

$$Si + 2HF + h^+ \longrightarrow SiF_2 + 2H^+ + e^- \qquad (2.9)$$

$$SiF_2 + 2HF \longrightarrow SiF_4 + H_2 \qquad (2.10)$$

$$SiF_4 + 2HF \longrightarrow H_2SiF_6 \qquad (2.11)$$

จากสมการที่ (2.10) และ (2.11) สามารถเขียนสมการปฏิกิริยาเคมีรวม ได้เป็น

$$SiF_2 + 4HF \longrightarrow H_2SiF_6 + H_2 \qquad (2.12)$$

จากสมการปฏิกิริยาเคมีที่แสดงข้างต้นนั้น เริ่มจากปฏิกิริยาเคมีในสมการที่ (2.19) ที่มีแผ่นซิลิคอน (Si) เป็นสารเริ่มต้น อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) โดยในปฏิกิริยาเคมีนี้จำเป็นต้องอาศัยโฮล (h^+) ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งจะทำให้เกิด SiF_2 ขึ้นที่บริเวณผิวของแผ่นซิลิคอน ต่อจากนั้นก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง SiF_2 กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ดังแสดง

ในสมการที่ (2.11) ได้ผลลัพธ์เป็น SiF_4 หลุดออกมาจากผิวของแผ่นซิลิคอน ในระหว่างกระบวนการกัดขั้นตอนนี้เอง สังเกตได้ว่าจะเกิดก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่ถูกกัด ท้ายสุดก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง SiF_4 กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งจะได้ผลลัพธ์สุดท้ายก็คือสารละลาย H_2SiF_6 อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ดังแสดงในสมการที่ (2.11)

2.4.2 การเกิดรูพรุน

แผ่นซิลิคอนเมื่ออยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะไม่ถูกกัด แต่เมื่อไหร่ก็ตามที่ทำการป้อนกระแสไฟฟ้าในลักษณะแบบไบอัสขั้วบวกแก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี ให้กระแสไหลผ่านรอยสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จะมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการกัดทางไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้น โดยลักษณะการกัดทางไฟฟ้าเคมีจะมีอยู่ 2 แบบ คือ (1) การกัดแบบขัดผิวหน้าด้วยไฟฟ้า (eletropolishing) และ (2) การกัดแบบทำให้เกิดรูพรุน (porous etching)

ทั้งสองแบบมีลักษณะการกัดที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในระหว่างการแอโนไดซ์เซชัน โดยประจุพาหะชนิดบวก (โฮล) จะเป็นตัวที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อกระบวนการการกัดทั้งสองลักษณะ

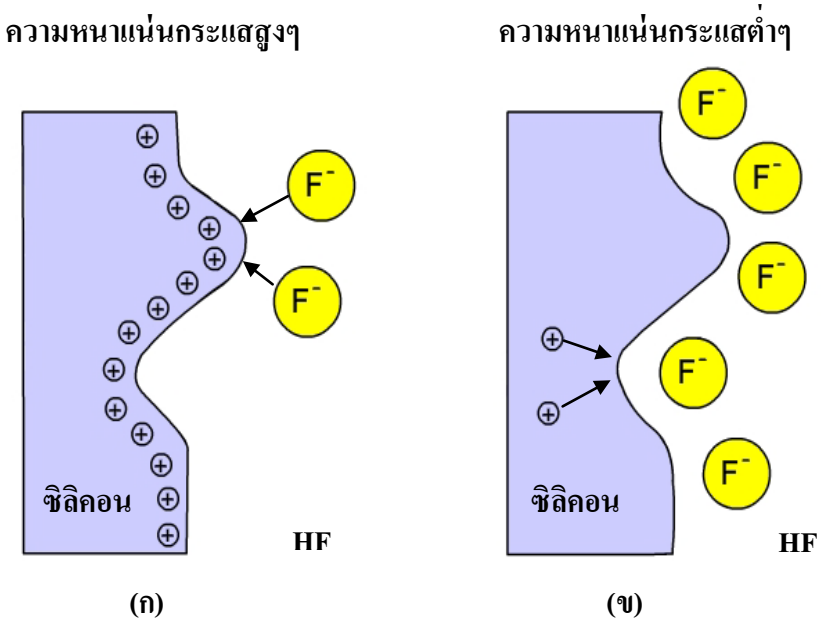
- การกัดแบบขัดผิวหน้าด้วยไฟฟ้า

การกัดในลักษณะนี้จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อทำการป้อนความหนาแน่นกระแสให้แก่เซลล์ไฟฟ้าเคมีในปริมาณสูงๆ ($J > J_{ps}$) ซึ่งจะทำให้ที่บริเวณผิวสัมผัสของแผ่นซิลิคอนมีปริมาณของพาหะโฮลสะสมอยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้การกัดที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัดโดยอิออนของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยอิออนฟลูออรีนเหล่านี้จะเคลื่อนที่ภายในสนามไฟฟ้า ดังนั้นถ้าผิวของแผ่นซิลิคอนมีส่วนที่ยื่นออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ก) จะมีผลทำให้ที่บริเวณปลายสุดของส่วนที่ยื่นออกมามีปริมาณความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงสุด ซึ่งจะดึงเอาอิออนของฟลูออรีนเข้ามาทำปฏิกิริยาเคมีในการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอนที่บริเวณปลายสุดที่ยื่นออกมาเป็นส่วนมาก มีผลทำให้ส่วนที่ยื่นออกมาถูกกัดจนเรียบ ดังนั้นเราจึงเรียกการกัดในลักษณะเช่นนี้ว่า การขัดผิวหน้าด้วยไฟฟ้า

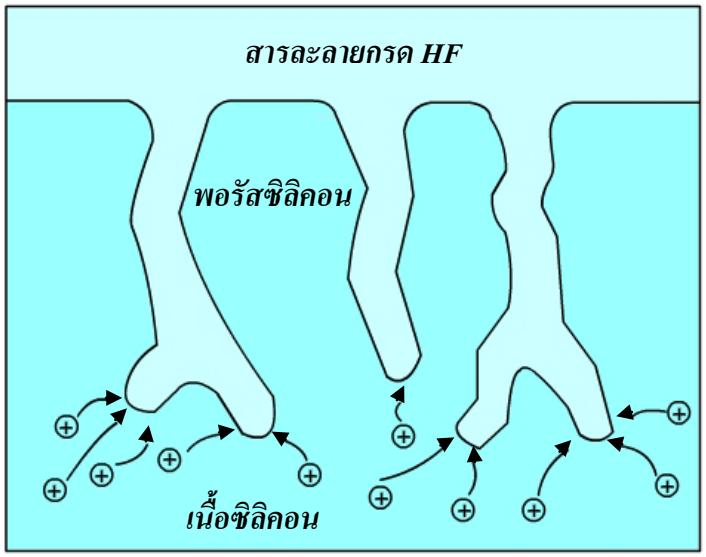
- การกัดแบบทำให้เกิดรูพรุน

ส่วนลักษณะการกัดแบบทำให้เกิดรูพรุน จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อทำการป้อนความหนาแน่นกระแสในปริมาณต่ำ ($J < J_{ps}$) ซึ่งจะทำให้ปริมาณอิออนของฟลูออรีนในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก มีจำนวนมากกว่าจำนวนของโฮลที่อยู่บริเวณผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอน ทำให้การกัดในลักษณะนี้จะถูกจำกัดโดยจำนวนโฮล ดังนั้นถ้าผิวของผลึกซิลิคอนมีลักษณะเป็นหลุมหรือรอยซึ่งเกิดจากความไม่เรียบของพื้นผิวหรือจุดบกพร่องต่างๆ ในผลึกซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ข) เมื่อทำการไบอัสแบบแอโนดิกให้แก่เซลล์ไฟฟ้าเคมีจะมีผลทำให้ที่บริเวณก้นหลุมหรือจุดบกพร่อง

เหล่านี้ มีปริมาณความเข้มสนามไฟฟ้าสูงกว่าที่บริเวณอื่นๆ ซึ่งจะเอาพาหะโฮลเข้ามายังจุดนี้กันมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนที่บริเวณก้นหลุมจนเกิดเป็นรูพรุนลึกลงไปในเนื้อของผลึกซิลิคอน



รูปที่ 2.15 แบบจำลองการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนทั้งสองลักษณะ
(ก) ลักษณะการกัดแบบขัดผิวหน้าด้วยไฟฟ้า
(ข) ลักษณะการกัดแบบทำให้เกิดรูพรุน

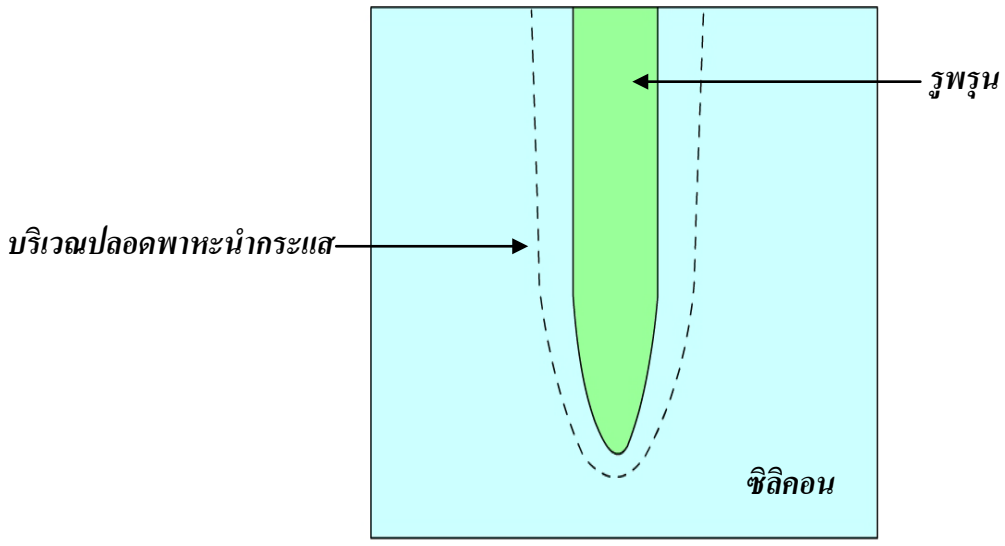


รูปที่ 2.16 การเคลื่อนที่พาหะโฮลที่ถูกดึงมารวมกับที่บริเวณก้นหลุมเนื่องจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้า

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น เป็นกลไกการเกิดรูพรุนภายในผลึกซิลิคอนทั้งชนิดพี และชนิดเอ็นอย่างง่ายๆ ซึ่งถ้าจะพิจารณาโดยละเอียดแล้วพบว่าผลึกซิลิคอนทั้งสองชนิดมีกลไกการเกิดโครงสร้างของรูพรุนที่แตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแบบแอโนดิก

สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดพี จะเป็นการไบอัสแบบตรง ซึ่งการไบอัสในลักษณะเช่นนี้จะไปลดสนามไฟฟ้าภายในบริเวณปลอดพาหะลง โดยจะเกิดขึ้นตามผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอน อันเป็นผลมาจากการสัมผัสกันระหว่างผิวหน้าของผลึกซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก มีผลทำให้กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านรอยสัมผัสระหว่างผลึกซิลิคอนกับสารกรดไฮโดรฟลูออริกได้ ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าทางเคมีในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอน เกิดเป็นรูพรุนได้อย่างต่อเนื่องตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแอโนดิก จะเป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ ซึ่งจะมีผลทำให้บริเวณปลอดพาหะ มีความกว้างเพิ่มขึ้นมากกว่าเดิมในขณะที่ยังไม่ทำการไบอัส ดังนั้นถ้าบริเวณของผลึกซิลิคอนชนิดเอ็นมีลักษณะเป็นหลุม ซึ่งเกิดจากความไม่เรียบของพื้นผิว จะมีผลทำให้บริเวณผนังรอบๆ หลุมเหล่านั้นเกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้นรอบๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 บริเวณปลอดพาหะที่เกิดขึ้นรอบๆ ผนังของรูพรุนที่บริเวณผิวของผลึกซิลิคอน

โดยความกว้างของบริเวณบริเวณปลอดพาหะที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S \varepsilon_0 V_{SCR}}{qN_D}} \qquad (2.13)$$

โดยที่ W คือ ความกว้างบริเวณบริเวณปลอดพาหะ

ε_S คือ เปอร์มิติวิตี (permittivity) ของผลึกซิลิคอน

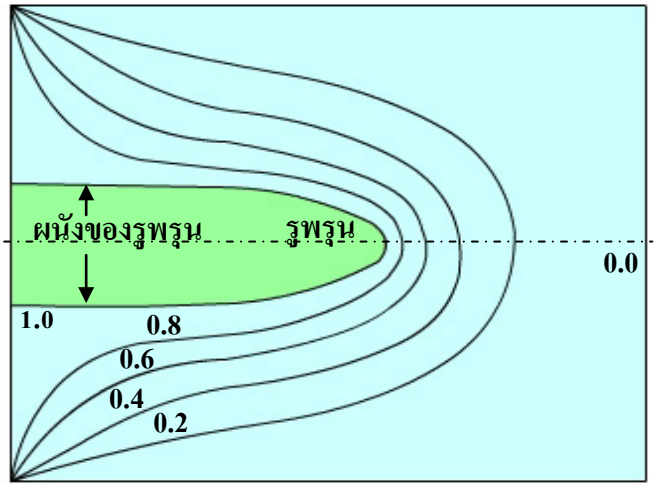
ε_0 คือ เปอร์มิติวิตีของสุญญากาศ

V_{SCR} คือ ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ

q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

N_D คือ จำนวนอะตอมสารเจือผู้ให้

จากสมการที่ (2.13) จะเห็นได้ว่าความกว้างของบริเวณปลอดพาหะจะมีค่าขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ (V_{SCR}) และจำนวนอะตอมสารเจือผู้ให้ (N_D) ในผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น



รูปที่ 2.18 การกระจายตัวของศักดาไฟฟ้ารอบๆผนังของรูพรุน

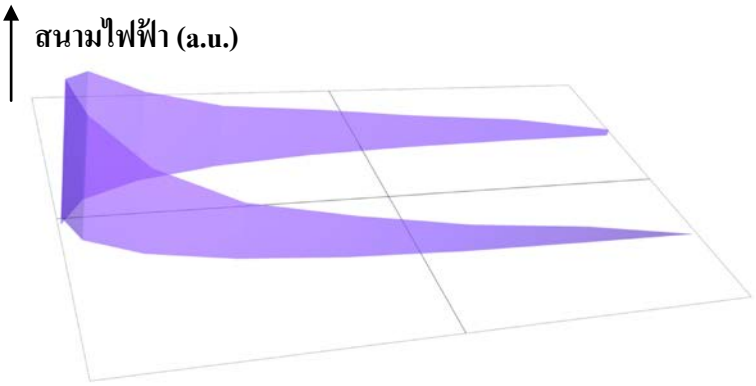
บริเวณปลอดพาหะที่เกิดขึ้นรอบรูพรุน จะมีการกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าเป็นไปตามรูปที่ 2.18 โดยมีปริมาณของสนามไฟฟ้ารอบๆ ผนังของรูพรุน (E_S) มีค่าเท่ากับ

$$E_S = 2V_{SCR}/W \tag{2.14}$$

ส่วนสนามไฟฟ้าที่เกิดรอบๆก้นหลุมของรูพรุน (E'_S) จะมีค่า

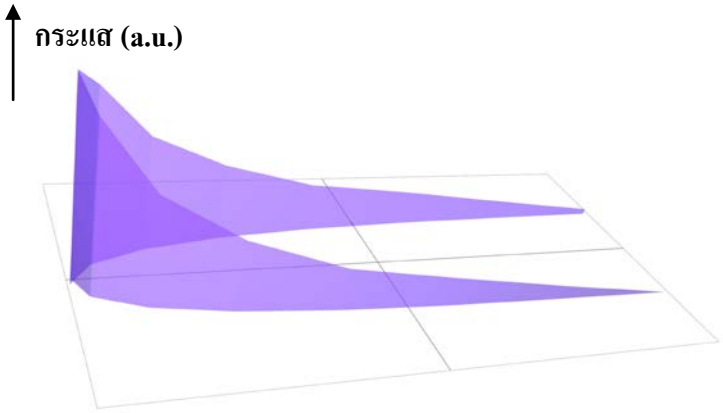
$$E'_S = V_{SCR}/r \tag{2.15}$$

โดย r คือ รัศมีก้นหลุมของรูพรุน



รูปที่ 2.19 การกระจายตัวของสนามไฟฟ้ารอบๆผนังของรูพรุน

จากรูปที่ 2.19 จะเห็นได้ว่าขนาดของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นรอบๆผนังของรูพรุนจะมีขนาดที่แตกต่างกัน กล่าวคือผนังบริเวณก้นหลุมของรูพรุนมีปริมาณของสนามไฟฟ้าที่สูงกว่าบริเวณผนังรอบๆ ของรูพรุนอยู่ถึงประมาณ 2-3 เท่า ส่วนผนังบริเวณปากรูจะมีค่าต่ำสุดจนเกือบมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ซึ่งจากการที่ก้นหลุมของรูพรุนมีขนาดของสนามไฟฟ้าในปริมาณสูงนั้น มีผลทำให้สามารถดึงพาหะนำกระแส (โฮล) มาที่บริเวณนี้กันได้มาก ส่งผลทำให้ที่บริเวณก้นหลุมจะมีปริมาณกระแสที่สูงกว่าบริเวณอื่นๆ แสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 การกระจายตัวของกระแสรอบๆผนังของรูพรุน

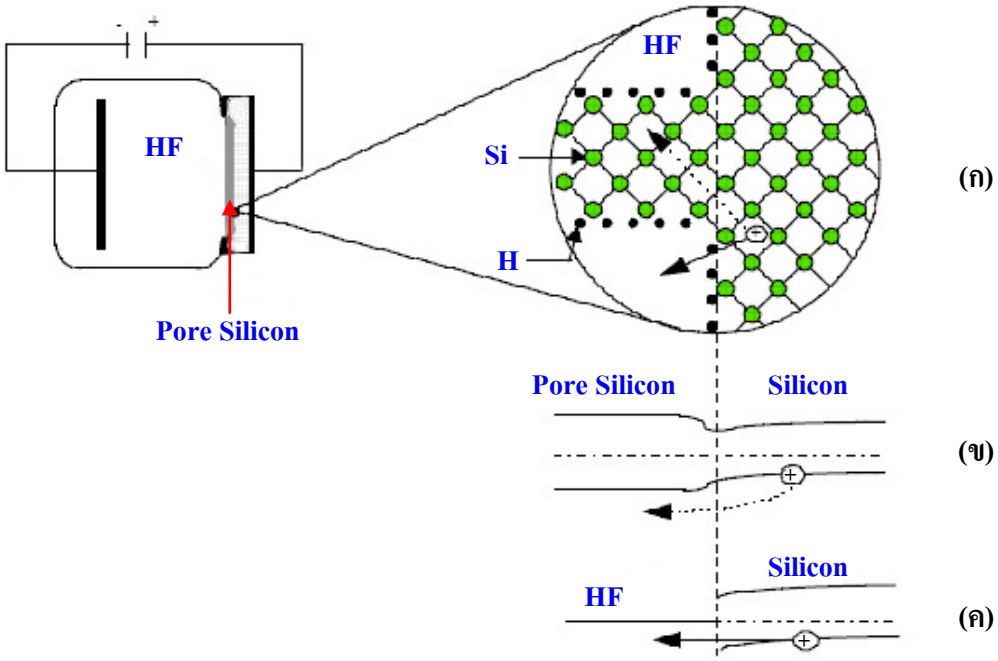
2.4.3 กลไกในการหยุดกัดรอบๆรูพรุน

จากการเกิดโครงสร้างของรูพรุนขึ้นโดยพาหะนำกระแสชนิดบวกหรือโฮลในผลึกซิลิคอนจะเป็นตัวการที่มีบทบาทและความสำคัญ ต่อกระบวนการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนในแบบทำให้เกิดรูพรุนด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี เป็นกระบวนการกัดที่สามารถลดขนาดโครงสร้างของรูพรุนให้มี

ขนาดเล็กลงเรื่อยๆ จนสามารถเข้าสู่ในระดับนาโนเมตร แต่กระบวนการนี้ก็จะอาศัยกลไกในการหยุดกัดโครงสร้างของรูพรุนด้วย ซึ่งจากการศึกษาพบว่ารูพรุนที่ถูกสร้างขึ้นจากผลึกซิลิคอนชนิดพีและชนิดเอ็นจะมีกลไกในการหยุดกัดที่แตกต่างกัน กล่าวคือ

- การหยุดกัดของรูพรุนที่ถูกสร้างขึ้นจากซิลิคอนชนิดพี

สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดพี การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแอโนดิก ทำให้บริเวณผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอนชนิดพีไม่เกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้น ทำให้สามารถทำการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนได้อย่างต่อเนื่อง โดยกลไกการหยุดกัดสำหรับผลึกซิลิคอนชนิดพีจะเกิดขึ้น เนื่องจากการเกิดปรากฏการณ์ผลของขนาดควอนตัมขึ้นในส่วนของนาโนซิลิคอน แสดงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 กลไกในการหยุดกัดโครงสร้างของชั้นรูพรุนชนิดพี โดยที่

(ก) โครงสร้างของรูพรุน และทิศทางการเคลื่อนที่ของพาหะโฮล

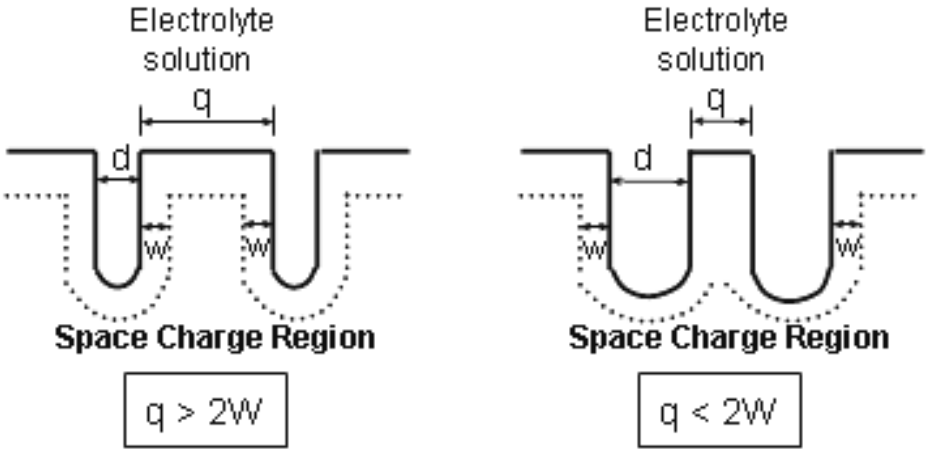
(ข) ลักษณะแถบพลังงาน และการเคลื่อนที่ของพาหะโฮลจากผลึกซิลิคอนผ่านเข้าไปในโครงสร้างของรูพรุน

(ค) ลักษณะแถบพลังงาน และการเคลื่อนที่พาหะโฮล จากผลึกซิลิคอนผ่านไปยังสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกที่บริเวณผิวสัมผัสที่ก้นหลุมของรูพรุน

จากรูปจะเห็นได้ว่า เนื้อของผลึกซิลิคอนชนิดพีจะถูกกัดจนเป็นโครงสร้างของรูพรุนขึ้นมา และเมื่อทำการกัดอย่างต่อเนื่องจนทำให้โครงสร้างของรูพรุนมีขนาดเล็กลงไปเรื่อยๆ จนมีขนาดเข้าสู่ในระดับนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.21 (ก) มีผลทำให้ช่องว่างพลังงานมีความกว้างมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลึกซิลิคอนเดิม ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ ผลของขนาดควอนตัม ทำให้เกิดความแตกต่างของระดับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนท์ระหว่างซิลิคอนพรุนกับผลึกซิลิคอนขึ้น โดยค่าความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นกำแพงศักย์ซึ่งมีค่าเท่ากับ ΔE_V สำหรับโฮล และเท่ากับ ΔE_C สำหรับอิเล็กตรอน ดังนั้นการที่พาหะโฮลในผลึกซิลิคอนชนิดพีจะสามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างของนาโนซิลิคอน เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกัดโครงสร้างในส่วนต่อไปได้นั้น พาหะโฮลจำเป็นที่จะต้องได้รับพลังงานที่มีค่ามากกว่า ΔE_V ดังแสดงในรูปที่ 2.24 (ข) แต่เมื่อไหร่ก็ตามที่กำแพงศักย์ ΔE_V มีค่าพลังงานมากกว่าพลังงานภายนอกที่ให้กับโฮล จะมีผลทำให้พาหะโฮลในผลึกซิลิคอนไม่สามารถผ่านเข้าไปในส่วนของนาโนซิลิคอนได้ ผลที่ตามมาก็คือเกิดการหยุดกัดโครงสร้างของรูพรุนในส่วนนี้ขึ้นทันที จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า ΔE_V นั้นมีค่าขึ้นอยู่กับขนาดของนาโนซิลิคอน โดย ΔE_V จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของนาโนซิลิคอนมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะเกิดการหยุดกัดในส่วนของนาโนซิลิคอน เนื่องจากพาหะโฮลไม่สามารถผ่านเข้าไปในบริเวณนาโนซิลิคอนนี้ได้ แต่ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนยังคงดำเนินต่อไป โดยบริเวณที่ถูกกัดอย่างต่อเนื่องจะเป็นบริเวณก้นหลุมของรูพรุน ทังนี้เนื่องจากพาหะโฮลในผลึกซิลิคอนชนิดพีสามารถผ่านผิวสัมผัสเข้าไปในสารละลายกรดโฮโดรฟลูออริกที่บริเวณก้นหลุมของรูพรุนได้สะดวกกว่าที่จะผ่านเข้าไปในโครงสร้างของนาโนซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.21 (ค) ดังนั้นจึงทำให้บริเวณก้นหลุมจะถูกกัดลึกเข้าไปในเนื้อของผลึกซิลิคอนอย่างต่อเนื่อง

- การหยุดกัดของรูพรุนที่ถูกสร้างขึ้นจากผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น

เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแอโนดิก สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดเอ็นจะเป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ มีผลทำให้เกิดบริเวณปลอดพาหะนำกระแสขึ้นตามบริเวณผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอน โดยความกว้างของบริเวณปลอดพาหะนำกระแสจะมีค่าเท่ากับ W ดังนั้นกลไกในการหยุดกัดของรูพรุนสำหรับผลึกซิลิคอนชนิดเอ็นแล้วจะเป็นผลมาจากการเกิดบริเวณปลอดพาหะนำกระแสขึ้นภายในโครงสร้างของรูพรุน แสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แผนภาพบริเวณปลอดพาหะนำกระแสที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของรูพรุนที่สร้างจากผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น โดยที่

(ก) โครงสร้างของรูพรุนที่มีขนาดมากกว่า 2W

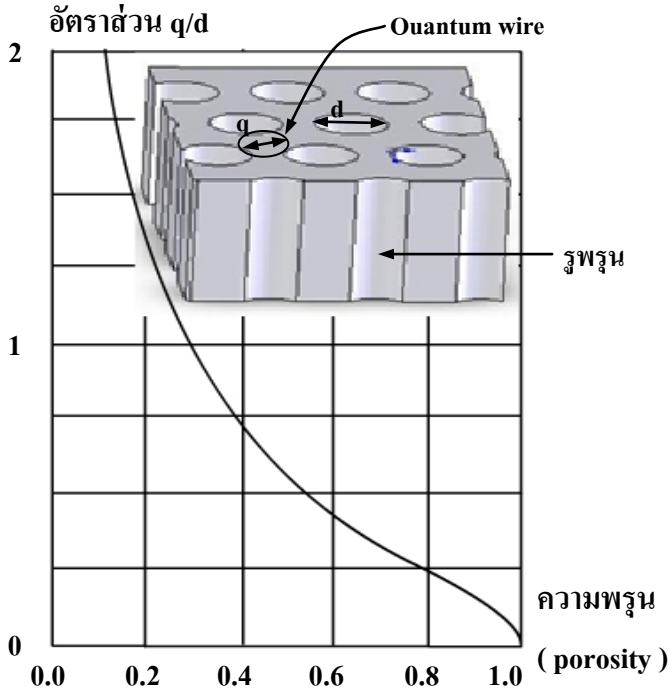
(ข) โครงสร้างของรูพรุนที่มีขนาดน้อยว่า 2W

จากรูปที่ 2.22 (ก) จะเห็นได้ว่ารูพรุนที่สร้างขึ้นจากแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เมื่อถูกทำการกัดจะทำให้ขนาดโครงสร้างของรูพรุน (q) มีขนาดลดลงอย่างต่อเนื่อง เกิดเป็นรูพรุนภายในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นขึ้น โดยมีบริเวณปลอดพาหะนำกระแสปกคลุมอยู่รอบๆ รูพรุนแต่ละรู ในกรณีนี้ขนาดของโครงสร้างรูพรุนยังมีขนาดที่มากกว่าสองเท่าของความกว้างบริเวณปลอดพาหะนำกระแส ($q > 2W$) ดังนั้นจึงยังสามารถทำการกัดเพื่อลดขนาดของโครงสร้างรูพรุนในส่วนนี้ต่อไปได้อีก จนเมื่อไรก็ตามที่ขนาดของโครงสร้างรูพรุนมีขนาดที่น้อยกว่าสองเท่าของความกว้างบริเวณปลอดพาหะนำกระแส ($q < 2W$) ดังรูปที่ 2.22 (ข) จะมีผลทำให้เกิดการซ้อนทับกันของบริเวณปลอดพาหะนำกระแส จนโครงสร้างของรูพรุนถูกครอบคลุมโดยบริเวณปลอดพาหะนำกระแสทั้งหมด ส่งผลทำให้เกิดการหยุดกัดของรูพรุนในส่วนนี้

2.5 ความพรุน

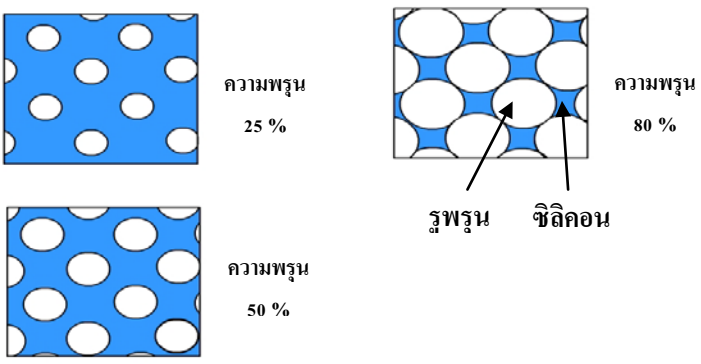
โดยทั่วไปแล้ววัสดุใดๆ ก็ตามที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุนจำนวนมากกระจายอยู่ภายในเนื้อของวัสดุ ก็จะถือได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุที่มีความพรุน โดยค่าความพรุนนี้เป็นปริมาณที่สามารถบ่งบอกได้ถึงลักษณะขนาดโครงสร้างของวัสดุได้อย่างคร่าวๆ ซึ่งสามารถหาได้จากการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างมวลหรือปริมาตรของเนื้อวัสดุกับช่องว่างที่เกิดขึ้นภายในวัสดุนั้นๆ

ผลึกซิลิคอนที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก โดยขนาดของเนื้อผลึกซิลิคอนที่เหลือและขนาดของรูพรุน จะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรหรือไมโครเมตร เนื้อของผลึกซิลิคอนในระดับนาโนเมตรนี้จะแสดงคุณสมบัติทาง ผลของขนาดควอนตัม ส่งผลในลักษณะของ ควอนตัมในเชิง 1 มิติ ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างเนื้อของผลึกซิลิคอนในระดับนาโนเมตร กับขนาดของรูพรุนจะมีผลต่อความพรุนของชั้นรูพรุน แสดงดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของขนาดเนื้อซิลิคอน (q) กับขนาดของรูพรุน (d) ที่มีต่อความพรุนของชั้นรูพรุน

จากรูปข้างต้นจะเห็นได้ว่า ทั้งขนาดของเนื้อซิลิคอนและขนาดของรูพรุน มีผลต่อความพรุน โดยถ้าเนื้อของผลึกซิลิคอนถูกกัดจนมีขนาดเล็กลง หรือขนาดของรูพรุนมีขนาดกว้างขึ้น จะมีผลทำให้ชั้นรูพรุนนั้นมีความพรุนมากกว่าเดิม แสดงดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 แผนภาพจำลองด้านบนของโครงสร้างรูพรุนทีเปอร์เซนต์ความพรุนต่างๆ กัน