

전해액의 변화에 따른 다공질 실리콘 형성특성

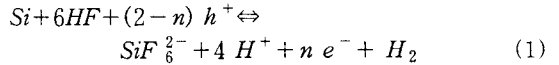
강문식, 강철구, 진준형, 민남기
고려대학교

Effect of a solvent on porous silicon formation

Moon Sik Kang, Chul-Goo Kang, Joon Hyung Jin, Nam-Ki Min
Korea University

Abstract - 다공질 실리콘(PSi)의 형성방법중에 가장 주된 방식인 전기화학법은 매우 범용화된 기술이다. 이러한 전기화학법을 이용한 PSi 제작방식에 있어 HF가 함유된 전해액과 첨가되는 첨가제는 PSi 형성에 매우 중요한 역할을 한다. 전해액에 첨가되어지는 첨가제는 종류에 따라 전해질과 기관사이의 친수성 및 전해액의 표면장력을 작게 하는 역할을 하며, 그 밖의 기관 표면 상태변화의 원인으로서 양극산화 공정에 많은 변수로 작용한다. 본 논문에서는 기존의 에틸알콜을 함유한 HF 전해액과 새로운 용매를 함유한 HF 전해액에 대한 PSi의 형성을 광학 현미경 사진과 시간에 따른 전류 및 전압 특성 곡선으로 비교 분석하였으며, 기존 식각 용액을 사용했을 경우의 표면 식각현상과 형성구조의 불균일성 등을 해결할 수 있었다.

불소 및 실리콘과 수소간의 공유 결합이 형성되며, 이어서, F⁻ 이온이 실리콘과 수소원자간의 공유결합을 끊는 연속되는 반응으로 SiF₄가 형성된다는 것이다.



PSi 형성에 대한 전해 반응식은 식(1)에서와 같이 진행되어지며, 임의의 정수 n이 0(n<2 범위에 있을때 H⁺, SF₆²⁻, e⁻의 발생으로 식각 반응이 일어난다. 이러한 화학반응에 의해 그림 1의 형태로 반응이 진행되어져 PSi가 형성되어진다.

1. 서 론

PSi는 1956년 Bell Labs의 Uhlir¹⁾가 처음으로 관측하였으며, 초기의 연구는 단결정 PSi를 이용한 SOI wafer 제작²⁻³⁾에 필요한 결정핵과 회생층으로의 연구가 진행되었다⁴⁾. 이후 1984년 pickering⁵⁾, 1990년 canham⁶⁾에 의해 가시광미네센스(visible photoluminescence)가 발견되면서 전기적, 광학적 특성에 대한 연구가 활발히 진행되기 시작함으로써 반도체 소자로의 응용에 관한 연구가 수행되기 시작했다. 최근에는 반도체 공정용 기능성재료로서 마이크로 센서의 열 차폐 및 잔류용량 성분의 제거와 마이크로머시닝^{7,8)}, 전계방출소자(field emission)용 전자총⁹⁻¹⁰⁾으로의 응용 또한 진행중이다. 이러한 다기능성 재료인 PSi는 불산을 함유하는 전해액을 이용하여 전기화학적으로 제작한다. 전해질 용액은 첨가되어지는 물질에 따라 각각 성장 메커니즘에 매우 중요한 역할을 한다. 일반적으로 가장 잘 알려진 첨가제인 에틸알콜에틸알콜(C₂H₅OH)은 수산기의 영향에 의해 실리콘 표면을 친수화하여 전해질 용액에 대한 표면 장력을 감소시킴으로서 PSi의 형성시 발생하는 수소기체의 기포크기를 최소화하여 PSi 표면으로 부터 수소기체의 탈리과정을 원활하게 한다. 이러한 용매들은 균일한 구조의 PSi를 형성 시키는데 매우 중요한 역할을 한다.

본 논문에서는 HF 전해액에 첨가되는 새로운 유기용매를 제시하고, 광학현미경사진과 시간에 따른 전류 및 전압 특성곡선 등을 이용하여 기존의 에틸알콜이 첨가된 식각용액과 비교하여 특성을 분석하였다.

2. Porous silicon의 형성원리

PSi의 형성 원리는 지금까지 정확히 규명되어 있지 않다. 현재까지 PSi의 형성원리는 그림 1에서와 같이 실리콘 표면의 정공에 F⁻ 이온이 정공에 유도되어 실리콘 원자 사이의 공유결합이 끊어지고 새로이 실리콘과

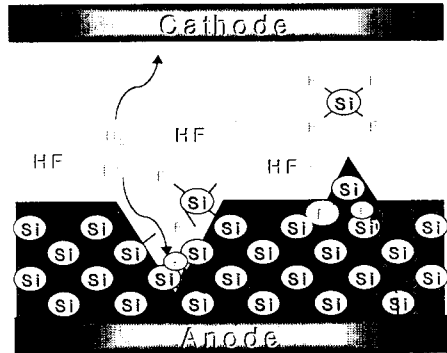


그림 1 PSi 형성원리에 대한 모식도

본 논문에서는 이러한 전기 화학적 식각 반응의 효율을 높이기 위해 새로운 용매를 적용하였다. 전해액 내부의 F⁻ 이온의 활동도를 높일 수 있으며, 용매 자체의 분해 및 해리에 의한 화학반응이 일어나지 않는 용매를 사용하여 PSi 제작공정을 수행하였다.

3. Porous silicon의 제작 및 특성

PSi 제작에 사용한 실리콘웨이퍼는 n-type(100) c-Si로 저항 범위는 약 1~10Ωcm이며, 540±10μm의 TTV를 갖는다. RCA cleaning 중정으로 실리콘 표면을 세척하였으며, HF 전해액에 대한 유기용매첨가제의 혼합비는 부피비를 기준으로 1:3으로 하였다. PSi 제작에 사용한 유기용매첨가제의 종류는 일반적인 PSi 제작에 사용되는 에틸알콜과 기존에 연구된 바 없는 새로운 용매를 사용하였다.

그림 2와 그림 3은 각각 에탄올과 임의의 용매를 사용했을 경우의 PSi의 형성 시 시간에 따른 전류 및 전압 특성곡선이다. 그림 2는 에탄올 용매가 희석된 전해액을 이용한 PSi 성장공정시 측정되어지는 전류특성이며,

두 개의 포화영역이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 HF의 F⁻ 이온에 의한 Si의 양극산화 반응이 진행되는 동안 어떤 다른 치환기의 반응이 동시에 일어남에 따른 전류특성으로 추측된다. 이에 그림 3의 다른 용매의 경우 초기 웨이퍼와 전해액 사이에 존재하는 정전용량 성분에 의한 전류하강 현상 이후에 지속적이며, 안정적인 성장곡선을 나타내고 있으며, 800 초 이후의 전류완화 현상은 1~10Ωcm의 저항을 갖고 있는 웨이퍼에 함유되어져 있는 $4.83 \times 10^{15} - 4.41 \times 10^{14}$ 농도의 불순물이 실리콘 결합의 파괴에 따른 이완, 확산에 의한 F와 P의 결합에 의해 발생되어지는 PF₅ 생성에 따른 것으로 추론된다. P 원소에 F⁻ 이온 5개가 결합하므로 용질의 공핍 현상에 의한 영향으로 예상된다.

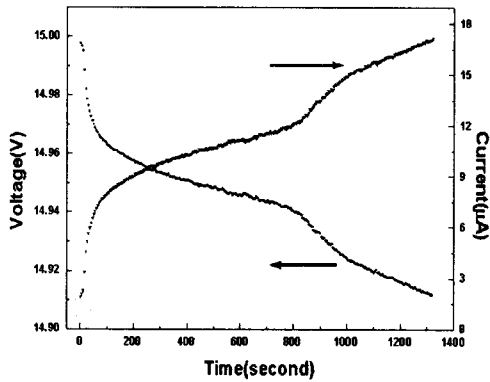


그림 3 에탄올 용매가 함유된 전해액의 PSi 성장 특성곡선

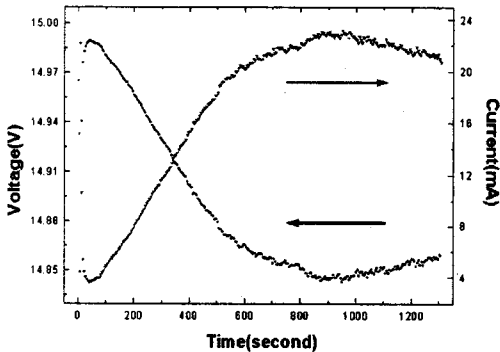


그림 2 다른 용매가 함유된 전해액의 PSi 성장 특성곡선

그림 4와 그림 5는 두 가지 다른 용매에 HF의 함량을 동일하게 희석한 용액을 사용하여 전압을 15V로, 공정 시간을 1시간으로 설정하여 제작된 시편이다. 그림 4의 에탄올이 희석된 전해질의 경우 표면의 양극산화 반응이 매우 활발히 일어났을 때 분포하는 미세다공질 구조가 형성되어졌으며, HF에 대해 높은 반응성을 보였으며 쉽게 식각되었다.

반면 그림 5의 경우 십자형 식각 구조가 밀집된 형태를 나타내고 있다. 두 가지 표면상을 비교해볼 때 에탄올의 경우의 시간이 지남에 따라 표면에서의 식각 현상이 어느 정도 진행되었으나 첨가제가 희석된 다른 용매를 사용하였을 경우 표면의 식각 현상이 매우 미약하게 나타나는 것을 볼 수 있었으며, HF에 반응성이 작은

내 화학성 PSi를 제작할 수 있었다.



그림 4. 에틸알콜을 첨가한 HF 전해액으로 PSi 형성 후 얻은 광학현미경사진(×1000)

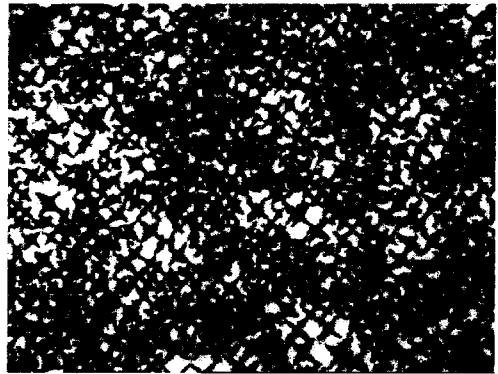


그림 5 임의의 용매를 첨가한 HF 전해액으로 PSi 형성 후 얻은 광학현미경사진(×1000)

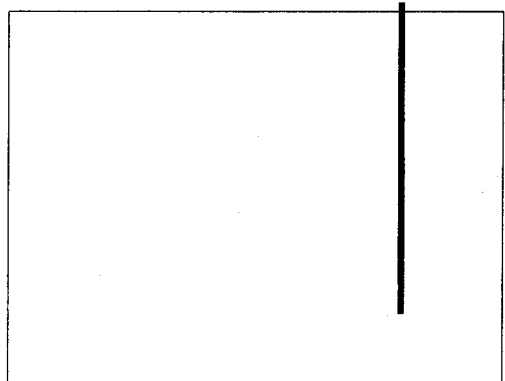


그림 6 임의의 용매를 사용한 PSi의 단면

그림 6은 임의의 용매를 사용했을 때 형성된 PSi의 단면도이다. 약 540μm의 두께를 갖는 n-type 웨이퍼를 사용해 형성한 PSi 구조는 Si 기판의 90% 이상의 깊이까지 PSi를 성장시켰다. 새로운 용매를 사용하여 제작한 PSi는 매우 균일한 구조로 형성되었으며, 성장 속도는 약 100nm/sec의 빠른 속도로 성장하였다.

4. 결 론

마이크로센서와 마이크로머시닝 기술에서 주목 받고 있는 PSi 는 습도센서, 가스센서등에서 사용되어지는 기존의 다공물질을 대체할 수 있는 기능성 재료로서 많은 주목을 받고 있다. 이러한 PSi 는 제작 방식과 전해액에 따라 그 구조 및 특성이 각각의 조건에 따라 많은 변화를 나타낸다. 여러 가지 형성조건 중에 본 논문에서는 전해액에 사용되어지는 용매인 기존의 에탄올과 새로이 시도된 첨가제가 희석된 용매에 대한 연구를 진행하였다. 용매와 용질의 농도는 용질의 농도를 12%로 고정시킨 전해용액을 사용하여 용매의 종류만 변화하여 수행하였다. 새로운 용매의 성장 특성은 기존의 에탄올에서 나타났던 불 균일성과 표면 식각에 따른 두께의 불균일성을 해결 할 수 있었다. 또한 510 μm 두께의 PSi 제작 후의 PSi 층의 높이는 기존 기판의 식각 반응이 일어나지 않은 부분의 높이와 거의 같은 높이와 미소하게나마 표면 상태를 부분적인 기존 기판과 비슷한 격면을 갖는 것을 볼 수 있었다. 또한 논문에 언급되지는 않았지만, 산에 대한 내 화학성과 UV 에 대한 가시광루미네선스 특성에서 뛰어난 특성을 보였다. 이러한 특성으로서 기존의 용매에서의 거친 표면과 표면 식각 현상, 형성 구조의 불 균일성을 해결 할 수 있었으며, 빠른 성장 속도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제 번호:1999-2-307-001-3)지원으로 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] A. Ulir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," Bell Syst. Tech. J., vol.35, pp.333-347, 1956
- [2] K.Imai, "A new dielectric isolation method using porous silicon," Solid State Electronics, vol.24, pp.159-164, 1981.
- [3] G.Bomchil, A.Halimaoui, and R.Herino, "Porous silicon: The material and its applications to SOI technologies," Microelectron. Eng., vol.8, pp.293-310, 1998.
- [4] K. Sakaguchi, K. Yanagita, H. Kurisu, H. Suzuki, K. Ohmi, and t. Yonehara, Electrochem. Soc. Proc. 99-3, p117, 1999
- [5] C. perking, M.I.J.Beale, D.J.Robbins, P.J.Fearson, and R.Greef, "Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon," J. Phys. C, Solid State Phys., vol.17, p.6535, 1984.
- [6] L.T.Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," Appl. Phy. Latt., vol.57, pp1046-1048, 1990.
- [7] M. Navarro, J.M. Lopez-Villegas, J. Samitier, J.R. Morante, J.Baucells, Improvement of porous silicon sacrificial layer etching for micrimachning applications, Proc. Eurosensors X, Leuven, Belgium, (1996)227-230, 8-11 sept.
- [8] G. Kaltsas, A.G. Nassiopoulou, Frontside bulk silicon micromachining using porous Si technology, sens. Actuators, A 65(1998)175-179.
- [9] N. Koshida, T. Ozaki, X. Sheng, H. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys., Part2 34(1995)L705
- [10] X. Sheng, T. Ozaki, H. Koyama, N. Koshida, T. Yoshikawa, M. Yamaguchi, K. Ogasawara, Thin Solid Films 297(1997)