

매크로기공을 갖는 다공질 실리콘 다이어프램의 제작

민남기*, 하동식**, 정우식***, 민석기*
*고려대 교수, **현대전자 연구원, ***고려대 대학원

Fabrication of Macroporous Silicon Diaphragms

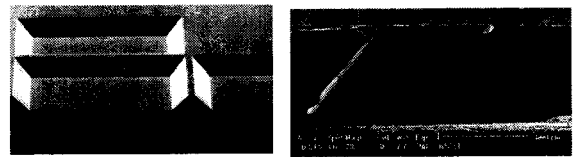
Nam Ki Min*, Dong Sik Ha**, Woo Sik Jeong*, Suk Ki Min*
*Korea university, **Hyundai electronics

Abstract - Macroporous silicon diaphragms 20 to 200 μm thick have been formed on p-type silicon by anisotropic etching in TMAH solution and then by electrochemical etching in HF-ethanol-water solution with an applied current. The pores have a pore diameter of 1.5~2 μm, with a depth of 20~30 μm and are not interconnected, which are in sharp contrast to the porous silicon reported previously for similarly doped p-Si. The fabrication of macroporous silicon and free-standing diaphragms is expected to offer new applications for microsensors, micro-machining, and separators.

장전류(또는 일정전압)를 공급하여 형성시켰다. 실리콘 다이어프램을 갖는 웨이퍼는 Teflon Holder에 고정시켰고, 대향음극으로 Pt plate를 사용하였다. 웨이퍼와 Pt음극사이에는 2cm정도의 간격을 두었다. 양극산화후 웨이퍼 뒷면을 깨끗이 유지하도록 포화 KCl 용액을 통해 전류를 공급하였다. 형성된 다공질 실리콘의 표면과 단면구조는 SEM(Philips XL300 과 Hitachi S-4160)으로 관찰하였다.

1. 서 론

최근 다공질 실리콘은 마이크로센서나 마이크로시스템 재료로 상당한 관심을 끌고 있다.[1-4] 특히 센서의 소형화·집적화 경향에 따라, 기존의 다공질 세라믹을 이용한 습도, 개스센서를 다공질 실리콘으로 대체하려는 연구가 활발해지고 있다.[5-10] 다공질 실리콘을 이용한 센서에서 가장 중요한 요소는 다공질 실리콘의 미세구조이다. 다공질 실리콘을 화학센서, 메커니컬 필터, 웨이퍼관통 상호접속 등에 응용하기 위해서는 수직한 pore구조를 갖을 것이 요구된다. 일반적으로 다공질 재료를 이용한 습도나 개스센서의 동작을 모델링할 때 원통형 기공을 가정하는 경우가 많다.그러나 논문에 발표된 다공질 실리콘 화학센서의 경우, 대부분 pore 구조에 대해 구체적인 설명이 없거나 PL 또는 EL현상을 나타내는 nanostructure를 사용하고 있다. 다공질 실리콘 맴브레인은 Seanson[11]에 의해서 보고된바 있지만, Seanson의 논문에서는 웨이퍼 전체를 관통하는 맴브레인을 제작하였으며, 직경이 0.5 μm인 pore는 수많은 branch를 갖는 구조로 되어있다. 그러나 센서소자를 만들기 위해서는 웨이퍼상의 특정위치에 다공질 실리콘 다이어프램을 제작할 수 있어야 한다. 본 논문에서는 이방성 에칭에 의해 웨이퍼상에 다이어프램을 제작한후, 이것을 관통하는 다공질 실리콘을 형성하고 그 특성을 고찰하였다.



(a)plan view (b)cross section

Fig.1 SEM micrographs of silicon diaphragm fabricated in TMAH solution.

2. 실험

다공질 실리콘을 제작하는데 사용된 실리콘 웨이퍼는 면방향 (100), 비저항 1~20 Ωcm, 양면으로 폴리싱된 4-in p-형(불순물 B) 웨이퍼이다. 실리콘 다이어프램은 TMAH용액속에서 웨이퍼 한쪽면으로부터 이방성에칭하여 형성하였으며, 에칭율은 약 0.8~1.1 μm/min이었고, 에칭시간에 따라 두께 18~200 μm의 다이어프램이 얻어졌다. 그림1은 490분 에칭한 다이어프램의 뒷면과 단면의 SEM 사진이며, 에칭된 다이어프램 표면은 비교적 깨끗하고 두께가 균일하였다.

다공질 실리콘은 48%HF:ethanol:DI water 용액내에서 실리콘 웨이퍼(양극)와 백금 전극(음극)사이에서 일

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전류밀도- 양극반응시간특성

그림 2는 48%HF : ethanol : DI water = 1 : 1 : 0.5의 전해액 조성에서 인가전압을 달리해 실리콘 기판을 양극반응시킨 경우, 전류밀도와 양극산화시간과의 관계를 나타낸 것으로, 인가전압이 증가하면 전류밀도도 증가하고, 또 일정전압하에서 전류밀도는 미세하게 증가하거나 거의 일정한 값을 나타내었다. 그러나 4.1V의 경우는 약 30분이 경과한 이후부터 약간씩 감소하여 더 낮은 전류에서 다시 일정전류로 안정되었다. 이와같은 결과로부터 양극반응이 두께 방향으로 균일하게 진행되고 다공질층의 두께가 증가해도 어느 pore깊이까지는 양극반응동안 실리콘과 전해액의 계면에서 HF농도가 일정하게 유지된다고 생각된다.

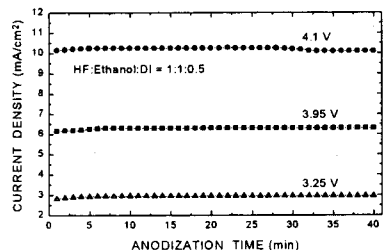


Fig.2 Current vs. anodization time for different voltages.

그림 3은 실리콘 기판에 4.1V를 인가하여 양극산화시킨 경우, 여러 전해액 조성에서 전류밀도와 양극산화시간과의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도 전류밀도

가 거의 일정한 값으로 유지되었으며, 양극반응중에 실리콘과 전해액의 계면에서 양극반응 조건의 변화가 거의 없다고 생각할 수 있다.

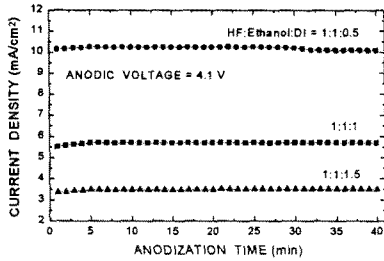
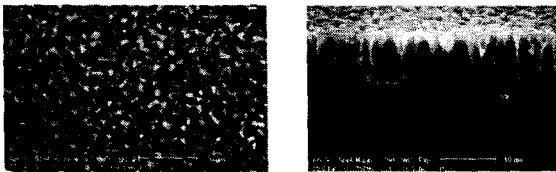


Fig.3 Current density vs. anodization time for different solution compositions.

3.2 다공질 실리콘의 morphology와 microstructure

전류 흐름이 불안정한 상태에서 형성시킨 다공질 실리콘층은 pore의 분포와 성장이 불규칙하고, pore직경과 간격등이 매우 불균일하다.

그림 4는 HF:ethanol:DI water = 1:1:1 용액에서 전류밀도와 반응시간을 각각 5.5mA/cm², 50분으로 하여 양극반응시킨 다공질층의 표면과 단면을 보여주는 대표적인 SEM 사진이다. pore의 직경은 1.5~2μ 범위이고, pore의 분포와 다공질층 두께가 균일하였다. 또, pore의 구조는 서로 연결되지 않고 (100)면에 수직방향으로 성장하고 있음을 알 수 있다. 이러한 pore구조는 유사한 불순물 농도를 갖는 실리콘에서 이전에 관측되었던 구조와는 상당히 다르다.



(a) plan view (b) cross section

Fig.4 SEM micrographs of macroporous silicon formed on p-silicon.

일례로, 그림 5는 흔히 논문에서 PL현상을 나타내는 다공질 실리콘의 SEM사진이다. [12] 그림(a)는 본 실험과 비교를 위해 같은 배율로 촬영한 것이고, (b)는 확대한 사진이다. 그림 4와 비교하면, pore의 직경과 간격이 극히 작은 nanostructure로 되어 있으며, 이웃하는 pore사이가 서로 연결되어 매우 복잡한 형상을 하고 있음을 알 수 있다.



(a) (b) higher magnification

Fig.5 SEM micrographs of nanoporous silicon layer.

그림 6은 반응시간에 따른 pore성장 과정을 관측한 SEM사진이다. 일반적으로 pore의 초기위치가 어떻게 형성되는가에 대해서는 명확히 알려진 바는 없지만, 어떤 원인에 의해서 일단 초기에 pore가 형성되어 어느

정도의 두께로 성장하면, pore직경은 거의 변하지 않고 수직방향으로 성장해 감을 알 수 있다. 그림 (a)-(c)에서 20μm~30μm깊이까지는 단일 pore로 성장해 가지만, 그 이상의 두께에서는 그림(d)에서 볼수 있는 바와같이 새로운 pore들이 형성되고 이것들이 서로 이어서 성장이 계속된다. 전술한 그림 2와 3에서(4.1V의 경우), 30분이후부터 전류의 크기가 감소하였는데, 이것은 그림(d)와 같이 새로운 pore의 형성으로 전류통로가 달라져 전류의 흐름이 방해받고, HF의 공급도 감소하여 다공질층의 성장률이 감소한다고 생각된다.

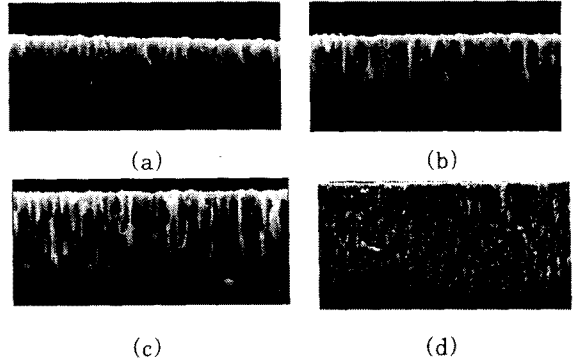


Fig.6 SEM micrographs showing pore growth with anodization time.

3.3 다공질층 두께 - 양극산화시간 특성

양극산화시 전류밀도, 전해액농도, 양극산화시간등이 다공질 실리콘의 두께에 미치는 영향을 검토한다. 그림 7은 HF:ethanol:DI water = 1:1:0.5 용액속에서 전류밀도를 달리해서 에칭한 경우, 반응시간에 따른 다공질층의 두께변화를 나타낸 것이다. 초기에는 다공질층의 두께가 양극산화시간에 따라 직선적으로 증가하지만, 반응시간이 길어짐에 따라 성장률은 감소하는 경향을 나타내었다. 또, 전류밀도가 증가하면 두께와 성장률이 함께 증가함을 볼수 있다. 일반적으로 성장율이 빨리 포화되는 nanopore와는 대조적으로, 본 실험에서는 다공질층의 두께가 20μm~30μm에 도달할 때 까지 직선적인 변화를 나타내었다. 이것은 pore구조가 수직이고 또 직경이 커서 전해액의 공급이 원활하고 그 농도가 일정하게 유지되는것에 기인한다고 생각된다. 20-30μm에서 성장률이 저하되는 것은 그림 8에서 설명한 바와 같이, 새로운 pore의 형성으로 전류흐름이 방해받고, 반응이 일어나는 pore tip으로 HF의 공급이 감소하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

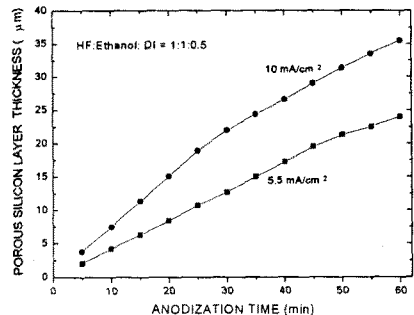


Fig.7 Porous silicon layer thickness vs. anodization time for different current density.

3. 결 론

본 논문에서는 화학센서용 재료로 사용하기 위해, p형 실리콘 기판을 TMAH용액에서 이방성에칭하여 두께 20-200 μm 의 다공질 실리콘 다이어프램을 제작한후, 다시 HF- ethanol-water용액속에서 양극산화하여 수직구조의 macropore를 갖는 다공질 실리콘 다이어프램을 성공적으로 형성하였다. macropore들은 서로 연결되지 않고 (100)면에 수직인 방향으로 성장하였으며, 균일하게 분포하였다. 양극전류가 안정된 상태에서, pore직경은 약 1.5-2 μm , pore깊이는 약 20-30 μm 로 수직모양의 단일 macropore가 형성되었다. 또, 그 이상의 두께에서는 새로운 pore들이 형성되고 이것들이 서로 이어져 다시 성장을 계속하는 것으로 나타났다. 현재 저자들은 수직구조를 갖는 다공질 실리콘 다이어프램에 다이오드형 습도, 가스, 광센서를 제작하여 그 특성을 연구중에 있다.

다양한 전기적, 광학적, 화학적 특성을 갖는 다공질 실리콘 다이어프램은 마이크로센서와 마이크로머시닝 분야의 새로운 재료로 이용될 것이며, 특히 습도나 개스와 같은 화학센서에서 기존의 다공질 재료를 대체할 것으로 기대되고 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] W.Lang, P.Steiner, A. Richter, K. Marusczyk, G.Weimann and H.Sandmaier, "Application of porous silicon as a sacrificial layer," The 7th International Conference on Solid-State Sensor and Actuator, pp.26-27,1995.
- [2] S. Barret, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller and Ronga, "Porous silicon as a material in microsensor technology," Sensor and Actuator A, vol.33, pp.19-24, 1992.
- [3]Foramtion and properties of porous silicon and its application, J Electrochem. Soc., vol.122, pp.1351~1355, 1975
- [4]W.Lang, P.Steiner, H.Sandmaier, "Porous silicon: a novel material for microsystems," Sensors and Actuators A, vol. 51, pp.31-36,1995.
- [5] R.C. Anderson, R.S. Muller and C.W. Tobias, "Investigations of porous silicon for vapor sensing," Sensors and Actuators, vol. A21~A23, pp.635~639,1990.
- [6]A.Richter,"Design considerations and performance of adsorptive humidity sensors with capacitive readout," The 7th International Conference on Solid-Sate Sensors and Actuators, pp.310-313, 1993.
- [7]R.Murri, N.Pimto, and C.Ercoli,"A humidity sensor operating at very low temperature," The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, pp.829-832, 1995.
- [8]G.M.O'Halloran,P.M.Sarro,J.Groeneweg,P.J.Trimp and P.J.French,"A bulk micromachined humidity sensor based on porous silicon," Transducer '97, vol.1, pp.563-566,1997.
- [9]G.M.O'Halloran,M.Kuhl,P.J.Trimp,P.J.French,"The effect of additives on the adsorption properties of porous silicon," Sensors and Actuators, vol. A61,pp.415~420,1997.
- [10]T. Taliercio, M.Dilhan, E.Massone, A.Foucaran, A.M Gue, T.Bretagnon, B.Fraisse and L.Montes, "Porous silicon membraines for gas sensor applications," Sensors and Actuators, vol. A46-47, pp.43~46,1995.
- [11]P.C.Searson, "Porous silicon membranes," Appl. Phys. Lett., vol.59, no.7, pp.832-833, 1991.
- [12]김동일, "n-type porous silicon prepared by electrochemical etching and their applications to optoelectronics," 박사학위논문, 고려대학교, 1997.

그림 8은 HF:ethanol:DI water=1:1:1 용액속에서 다공질층 성장률의 전류밀도 의존성을 나타낸 것으로, 성장률은 대체적으로 전류밀도에 비례해서 증가하는 경향을 보이고 있다. 다공질층의 두께가 양극반응시간에 비례하고, 일정 반응시간에 대해 전류밀도가 증가할수록 다공질층의 두께가 두꺼워지는 실험결과로부터, 실리콘 다공질층의 두께는 양극반응과정에서 공급된 전하량 즉, 전류밀도와 양극반응시간의 곱에 의해 결정되는 것으로 추정할수 있다.

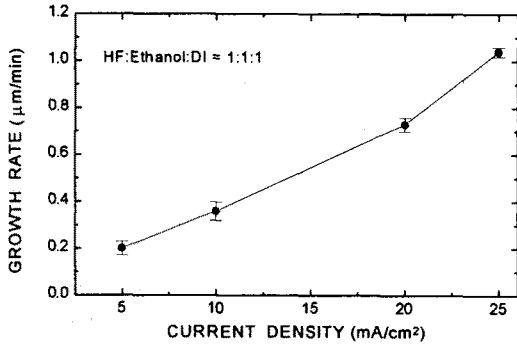


Fig.8 Growth rate of silicon porous layer vs. current density.

그림 9는 TMAH용액에서 이방성에칭으로 형성된 실리콘 다이어프램을 HF용액속에서 양극산화시킨 경우, 다공성 실리콘이 형성되어 가는 과정을 나타낸 SEM사진이다. 그림(a),(b)는 실리콘 다공질층이 성장해 가면서 다이어프램을 관통하기 직전의 단면을, (c)는 다이어프램을 완전히 관통한 것을 보여주고 있다. 그림(d)는 다공질 실리콘 다이어프램 전체를 나타낸 것으로, 이 그림에서 보듯이 두꺼운 다이어프램이 완전히 다공질 실리콘층으로 변화했으며, 다이어프램 이외의 지역에서는 상대적으로 다공질층이 매우 느리게 성장하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 다공질 실리콘 다이어프램은 습도, 개스, 광센서등에 응용이 기대되며, 또 분리막으로 사용이 가능할 것이다.

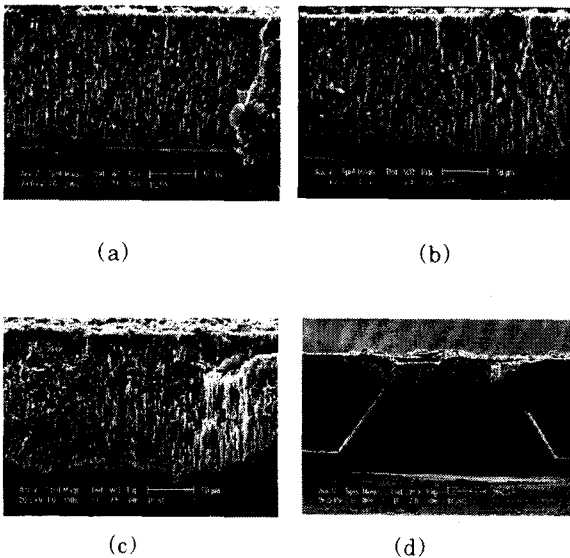


Fig.9 SEM micrographs showing pore growth in silicon diaphragm.