

### 다공성 실리콘의 제조시 전기화학적 특성

김동일\*, 이창형, 정두환, 김창수, 신동열, 이지우 †  
한국에너지기술연구소 연료전지팀, 고려대학교 자연과학부 †

### Electrochemical Characteristics on the Preparation of Porous Silicon

D.-I. Kim\*, C.-H. Lee, D.-H. Jung, C.-S. Kim, D.-R. Shin and C.-W. Lee †  
Korea Institute of Energy Reseach, Korea University †

**Abstract** - Porous silicon were prepared under various anodization condition on n-Si substrates. Chronoamperometric curves of porous silicon depended on potentials, composition and temperature of electrolytes, and intensity of UV irradiation. Anodic current density decreased continuously at low potential ( $\leq 0.5V$ ) but increased at high potentials ( $> 2V$  vs. Ag QRE). the difference in chronoamperometric curve is due to different activation energy in the processes involved in porous silicon formation

도, 조여주는 UV 세기, 전위에 따라 전기 화학적 특성을 조사하였다. 이들 다공성 실리콘의 표면 화학종과 구조적 특성을 FT-IR과 SEM으로 관찰하였다.

### 1. 서 론

HF 용액에서 전기화학적 에칭으로 제조된 다공성 실리콘은 1956년 Uhlir에<sup>1)</sup> 의해서 처음으로 소개되었다. 실리콘 기질위에 형성된 다공의 크기는 크기에 따라 마이크로( $\phi > 50nm$ ), 메조( $2nm \leq \phi \leq 50nm$ ), 마이크로( $2nm > \phi$ ) 다공으로 분류한다.<sup>2)</sup> 실리콘 기질위에 형성된 다공층의 구조와 물리적·전기적 성질들은 제조조건에 의존한다. 실제로 다공층의 전기저항은 실리콘의 저항보다 훨씬 큰 전기저항 ( $10^4-10^5$  Ohm)을 보여준다. 구조적, 화학적, 전기적 성질의 변화는 실리콘의 전도띠와 원자가띠의 굽힘(band bending)을 심하시켜 실리콘의 띠틈(1.14eV)의 넓힘을 유발한다. 그러나 띠틈의 넓힘에 대한 해석은 아직도 불분명할 뿐만 아니라 띠틈의 조절에 관한 연구는 아직까지 없다. 그럼에도 불구하고 1990년에 다공성 실리콘이 가시영역 발광을 한다는 사실은 다공성 실리콘을 과학적 관심의 대상으로 높게 했다.<sup>2)</sup> 이것은 광전자 분야에서 광학 센서, LED(light-emitting diode), logic gate등과 에너지 분야에서 태양전지, 기타 바이오 센서, 습도센서, 압력 센서에 응용될 수 있기 때문이다. 또한 다공성 실리콘은 지금까지 광전자 분야에서 사용되던 물질들 보다 많은 이점들을 갖고 있기 때문이다. 즉, 다공성 실리콘은 다른 물질보다 안정하며, 실리콘에 관한 기술이 개발되어 있고, 전기화학적으로 만드는 제조 기술을 OEIC(Optoelectric Integrated Circuit) 기술에 포함시킬 수 있다.

한편 다공성 실리콘의 제조시 조건들과 기질의 형태(n-,p-) 및 비저항에 따라 표면의 구조가 달라질 수 있다는 사실이 Zhang에<sup>3)</sup> 의해 제기되었다. 따라서 제조시의 조건들, 즉 전해질의 조성 및 온도, 자외선 파장 및 세기, 그리고 전위 또는 전류의 크기와 같은 인자들이 다공성 실리콘의 기공 크기와 깊이 및 기둥크기에 영향을 줄 수 있다. 실제로 묽은 HF 용액에서 연구한 결과는 이러한 효과를 암시하고 있다. 다공성 실리콘의 제조에 흔히 사용되는 HF/H<sub>2</sub>O/MeOH 용액에서의 연구는 전혀 진행되지 않고 있다.

본 논문에서는 HF/H<sub>2</sub>O/MeOH 용액에서 다공성 실리콘의 형성에 영향을 주는 인자들 전해질의 조성 및 온

### 2. 본 론

#### 2.1 실험

##### 2.1.1 시약 및 재료

다공성 실리콘을 제조하는데 사용된 실리콘은 인이 도핑된 n-형으로 비저항이 0.4 - 0.8 Ohm-cm (100) 배향을 갖고 있는 것이다. 49% HF (J.T. Baker Co.) 와 99.0 % EtOH (Oriental Chemical Co.)을 부피비로 섞어서 사용하였다. 실리콘 및 다공성 실리콘의 세척 용액으로 사용되는 탈염수는 증류 시스템을 사용하여 증류한 물을 다시 Milli Q 시스템을 사용하여 탈염수로 만든 다음 사용하였다.

##### 2.1.2 실험장치

전기 화학적 에칭으로 다공성 실리콘을 제조하는데 일정 전위기로 M283A (EG&G, Co.) 을 사용하여 전위를 공급하였다. M270 전기 화학적 소프트웨어가 내장된 PC를 일정 전위기에 연결하여 전위를 조절하면서 전류의 변화를 관찰할 수 있도록 했다. 테프론을 재질로 만든 전지의 부피는 15ml이며 작업전극의 면적은 0.79cm<sup>2</sup>이다. 상대 전극과 기준 전극으로 각각 백금선(99.9%)과 Quasi-Ag/AgCl를 사용하였으며, 양극처리시 UV 램프 (모델 : ENF-240C)을 사용하여 파장이 365nm인 빛을 쬐어주었다.

제조된 다공성 실리콘의 표면 화학종을 조사하기 위해서 FT-IR (모델 : DR8501, Shimadzu Co.)를 사용하였다. 제조된 다공성 실리콘의 표면 구조를 관찰하기 위해서 전자주사현미경(SEM, 모델 : S-800, Hitachi Co.)를 10<sup>-7</sup> torr에서 관찰하였다.

##### 2.1.3 실험방법

실리콘 웨이퍼를 에탄올 용액에 30초 동안 2-3번 세척한 다음 바로 4 kgf/cm<sup>2</sup> 질소 가스를 흘려주어 건조시켰다. 바로 실리콘 웨이퍼를 탈염수로 세척하고 다시 질소 가스로 건조시켰다.

HF/EtOH (vol. 1:1) 용액에서 UV를 쬐어주면서 1-8V에서 전기화학적 특성을 조사하였다. 1-4V를 걸어 주어 제조된 다공성 실리콘을 제조한 후, 바로 작업전극을 전지에서 제거하여 질소를 흘려주어 건조시켰다. 건조된 다공성 실리콘의 표면 화학종과 표면구조를 조사하기 위해서 FT-IR과 SEM으로 이동되어졌다.

#### 2.2 전기화학적 특성

시간대 전류법이 다공성 실리콘의 제조에 가장 많이

사용되지만 다공층의 두께 및 다공 크기를 제조 조건의 함수에 따라 조절하는데 어려움이 있다. 반면 시간대 전류법은 일정 전위를 일정 시간동안 걸어줄 때 시간대 전류곡선이 얻어진다. 흐른 전류를 적분하면 총 전하를 얻을 수 있는데 이것은 다공층을 전기 화학적으로 조절할 수 있음을 의미한다.

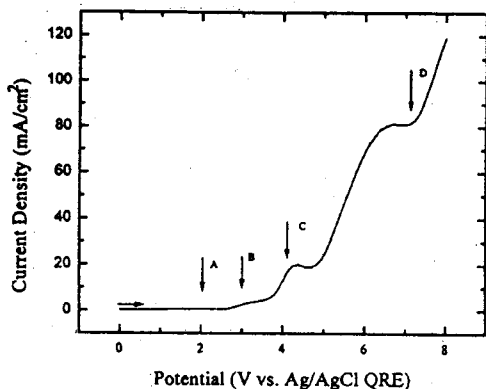


Fig. 1 Current-potential curve of strongly illuminated n-type silicon electrode in a ethanolic solution of hydrofluoric acid (40%HF) with potential sweep rate of 300mV/s.

그림 1은 40% HF를 포함하는 에탄올 용액에서 300 mV/s로 실리콘 전극의 전류-전위곡선을 보여주고 있다. 전류-전위곡선은 전해질의 조성, 주사 속도에 따라 다른 형태를 보여주는데 묽은 용액과 주사 속도가 빠른 경우에 첫 번째, 두 번째, 세 번째 피크는 나타나지 않지만 농도가 진해지고 주사속도가 느려지면서 나타나기 시작한다. 이들 피크가 어떤 화학종과 연관되어 있는지는 분명하지 않지만 용액내에 존재하는 전해질 성분인 에탄올과 에칭 메커니즘에 관여하는 화학종과 관련이 있을 것으로 생각된다.

그림에서 일정 시간동안 제조한 다공성 실리콘들중 4, 7V에서 시편만이 발광을 하지 않았고 7V에서 표면이 전기연마된 형태를 유지하지만 4V에서는 다공층이 형성된 것을 색 변화를 통해서 관찰할 수 있었다. 따라서 첫 번째 피크가 나타나는 전위이하에서 다공층이 형성된다는 것을 말하고 있다.

그림 2는 4V 전위에서 온도와 UV 세기에 따른 전류-시간곡선을 보여주고 있다. 전류-시간곡선은 걸어주는 전위, 전해질의 조성 및 온도에 의존함을 보여주었다. 네 영역은 실리콘의 해리 과정과 밀접한 관련이 되어진다. 해리 과정에서 초기 전류를 급격히 증가하는 영역에서는 실리콘 표면에 존재하는 SiO<sub>2</sub> 층의 제거에 기인하며, B 영역에서는 첫 번째 불소이온이 실리콘에 치환될 때이며, C 영역에서 두 번째, 세 번째, 네 번째 불소이온이 연속적으로 치환에 기인하며, D 영역에서는 C 영역을 지나면서 원자 수준의 실리콘 층이 제거되고 B, C 영역의 반복에 의해서 다공의 형성 영역이다. 각 단계에 대해서 모델 화합물의 전이상태에 관한 *ab initio* 양자 화학적 계산은 벌크 실리콘으로 홀의 이동 속도에 의해서 표면의 에칭 속도가 결정된다는 것을 보여주었다.<sup>4)</sup> 초기, HF 용액에서 SiO<sub>2</sub> 층의 해리에 대한 실험값은 0.35eV이나 온도와 용매효과를 무시한 계산치는 0.55eV이다. 첫 번째 불소이온이 치환될 때 활성화 에너지는 1.2eV이지만 두 번째, 세 번째, 네 번째 불소이온이 치환될 때는 모두 0.9eV이다. 발열양은 첫 번째 단계에서 1.3eV이지만 두 번째, 세 번째, 네 번째 단계에서는 1.6eV이다. 따라서 B 영역에서 해리과정의 반응은 전해질내 이온들의 확산에 의해서가 아니라 벌크

실리콘과 자외선으로부터 소수 수송체인 홀의 공급에 의해서 제한된다 것을 의미한다. 따라서 이 영역에서 전위에 의존한다. 낮은 전위에서 높은 전위갈수록 B 영역에서 통과한 전하량 점점 감소함을 보여주었다. 그림 3에서 이와 같은 결과를 보여준다.

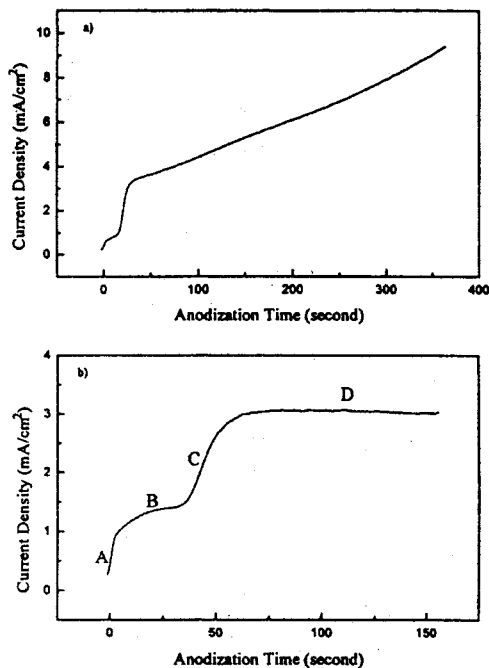


Fig. 2 The current change of n-type silicon electrode in a ethanolic solution of hydrofluoric acid (25% HF) during anodization under UV illumination of 365nm. a) : at 25°C under mild illumination, b) : at 14°C under strong illumination.

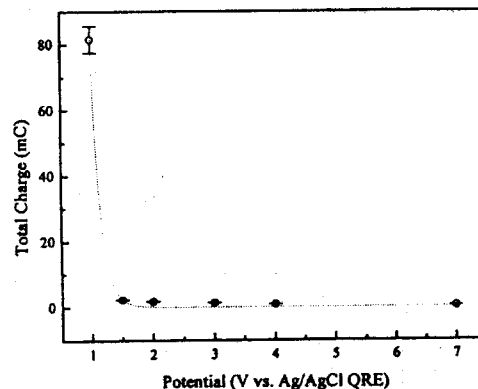


Fig. 3 Total charge plotted against applied potential. Total charge obtained as the integration of the region B in Figure 2.

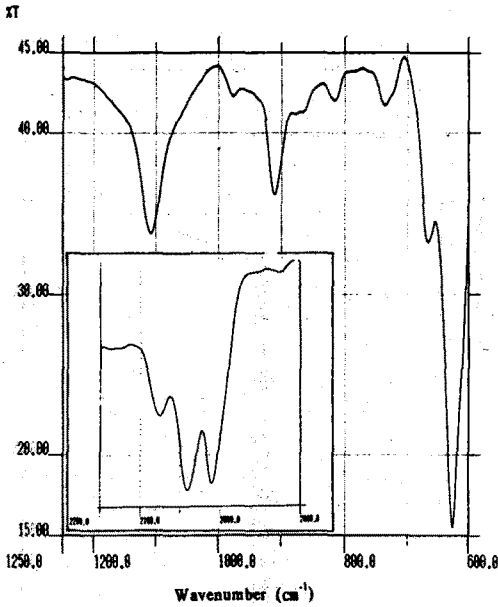


Fig. 4 FT-IR spectrum of porous silicon with the total charge of 4.00 coulomb. The insertion shows peaks of Si-H<sub>x</sub>.

### 2.3 표면 특성

그림 4는 n-형 다공성 실리콘의 전형적인 IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 삽입된 IR 스펙트럼은 Si-H, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> 피크들을 관찰한 결과이다. 2086, 2118, 2156cm<sup>-1</sup>에서 나오는 피크들은 각각 Si-H, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub>의 신축 진동모드에 기인한다.<sup>5)</sup> 파수가 1146과 912cm<sup>-1</sup>에서 나오는 피크들은 각각 Si-O-Si 비대칭 신축진동 모드와 Si-H<sub>2</sub> 가위 진동 모드에 기인한다. Si-Si 피크는 619cm<sup>-1</sup>에서 나오지만 624cm<sup>-1</sup>에서 나오는 Si-H<sub>x</sub> 피크와 겹쳐져 있다. 전하량이 증가함에 따라 Si-H<sub>x</sub> 피크 및 변형에 기인하는 피크, Si-O-Si 피크들이 증가함을 보여주었다.

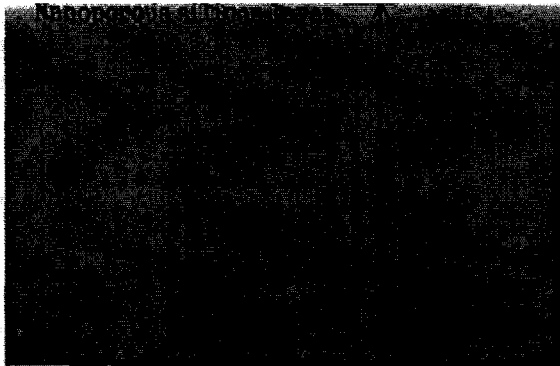


Fig. 5 Cross-sectional SEM images of porous silicon layer.

그림 5는 다공성 실리콘의 단면도를 보여주고 있다. 표면 근처에서 다공성 실리콘 층이 적어도 두 개의 층으로 구성되어 있음을 보여주고 있다. 즉 다공성 실리콘은 기둥의 두께가 약 1μm 단위로 이뤄진 마이크로 기둥 층과 나노 기둥 층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 마이크로 기둥 층에서 다공의 크기는 167nm이며 다른 논문의 결과와 잘 일치한다. Osaka는<sup>6)</sup> 제조 조건에 따라 나노에서 마크로 기둥 구조까지 다양하게 형성될 수 있음을 보여주었다. 이전 논문에서<sup>7)</sup> 기술했듯이 다공층이 두 층으로 구성된 것은 실리콘의 해리과정에 참여하는 홀의 공급원이 다르기 때문이다.

### 3. 결 론

다양한 전기화학적 조건에서 n-Si 기질위에 다공성 실리콘을 제조하였다. 다공성 실리콘의 전류-시간곡선은 전위, 전해질의 온도 및 조성, 쪼여주는 UV의 세기에 의존함을 보여주었다. 산화전류밀도는 낮은 전위에서는 지속적으로 감소하지만 높은 전위에서 증가한다. 전류-시간곡선의 차이는 다공성 실리콘의 형성시 실리콘의 해리과정에서 활성화에 기인한다.

### [참 고 문 헌]

- [1] A. Uhlir, *Bell. System Tech.*, 333(1956).
- [2] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1056
- [3] X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Sm *Electrochem. Soc.*, 136, 1561(1989)
- [4] G. W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G. S. H and Y. J. Chabel., *Phys. Rev. Lett.*, 65, 504(1990).
- [5] R. C. Anderson, R. S. Muller, and C. W. Tob *Electrochem. Soc.*, 140, 1393(1993).
- [6] T. Osaka, K. Ogasawara, and S. Nakahar *Electrochem. Soc.*, 144, 3226(1997).
- [7] Chi-Woo Lee, Buem-Suck Kim, Dong-II Kim Nam-Ki Min. Proceedings of The Seventh Interna Symposium on Physics and Chemistry of Lumine Materials. Proceedings Vol 98-24, 333(1998).