

〈기술해설〉

Amorphous Silicon의 電解鍍金

李柱性*

하루가 다르게 발전하고 있는 최첨단기술인 電子材料의 膜 형성기술중 amorphous silicon(a-Si)을 電氣鍍金으로 얻는 방법을 소개하였다.

1975년 a-Si이 p-n制御가 가능한 半導體임이 확인된 이후, 큰 면적의 太陽電池, 複寫機用 感光体 薄膜, transistor array 등의 응용이 착착 진행되고 있다. 종래의 單結晶실리콘 半導體를 이용한 太陽電池는 가격면에서 비싸 경제성이 적었던 것이 a-Si의 등장으로 小型 計算機등에 까지 a-Si을 사용한 太陽電池로 電源을 대체하기 시작하여 빠른속도로 시장이 확대되어가고 있다. 특히 a-Si는 햇빛은 물론 형광등의 파장범위에서도 光応答를 하기때문에 太陽電池로서 일상생활에 광범위하게 이용될 전망이 있다.

이 a-Si의 제법으로는 蒸着法, sputtering 法, glow 放電分解法등 매우 복잡한 장치를 이용하여 膜을 형성시키고 있으나 장치가 간단하고 값싼 電氣鍍金法도 가능성이 있음이 기초적으로 알려지기 시작하였다.

본 자료는 일본 三重大大学の Y. Takeda와 O. Yamamoto가 "Amorphous Silicon의 電解析出"이란 제목으로 최신발간된 학술잡지 {電氣化学 52(7), 460 (1984)}에 실린 글로서 電氣鍍金方法이 최첨단기술 분야에도 일익을 담당하고 있어 흥미로와 여기에 소개하였다.

1. 서 언

Amorphous Silicon(a-Si, 無定形 실리콘)은 薄膜 太陽電池의 재료로서 주목을 받게된 후, 막대한 수의 연구보고가 있는 물질이다. 일반적으로 silane 등의 glow 방전에 의해 基板에 성장시키는 방법이 채택되어 있으나 이 외에도 silane의 熱分解法¹⁾, sputtering 法등 여러가지 제조법이 시도되고 있다.

電解析出, 즉 電氣鍍金 방법은 a-Si의 경우에만 극한되는 것이 아니고 물질을 합성하는 방법으로서 특수하므로 매력적인 면을 갖고 있는 방법이다. 전극에서의 電氣化学的 反應을 이용하여 보통 얻기 어려운 물질이나 準安定한 물질을 합성시킨 예가 매우 많다. 이 反應過程의 논의는 학문적으로도 흥미가 있으나 현실적으로도 매우 큰 利點이 있다. a-Si과 같은 薄膜을 電解析出으로 얻는 경우를 생각해 보면 우선 진공장치 또는 전기로등과 같은 것이 필요가 없으므로 경제적이다. Donor나 acceptor의 doping은 電解質에 적당한 化合物인 형태로 넣고 동시에 전해시키면 되고, cell 전체를 電解法으로 만들 수도 있다.

이와같이 電解析出法으로 a-Si를 얻는것이 매우 매력적이나 한편 실리콘은 산소와의 친화성이 대단히 크므로 水溶液 電解質을 사용할 수 없다는 단점도 있다. 그러므로 電解質로서 용융염을 사용하거나 非水溶液인 有機溶媒를 사용하거나의 두가지 방법이 생각할 수 있다. 전자는 용융염이므로 高温반응이어서 얻어지는 실리콘은 a-Si이 아니고 結晶性 실리콘이 된다²⁾. 多結晶 실리콘을 기본으로 하

* 한양대학교 공과대학 공업화학과 교수 (공학박사)

는 태양電池의 제조법등이 얼마간 연구되어 있는 것 같으나 여기서는 이이상 논하지 않겠다. 여기서는 非水溶媒에 여러가지 실리콘源를 支持電解質에 녹이고 a-Si을 電解析出시키는 방법에 대해 논하겠다.

역사적으로 보면 실리콘을 有機溶媒 電解質중에서 電解析出로 시도한 것은 옛날것으로는 1893년에 SiF_4 의 알코올 용액부터 Hg上에 석출시킨 논문이 있다⁴⁾. 그 후 G. Szekely가 水素를 포함한 무정형 겔마늄을 GeCl_4 의 propylene glycol 용액부터 전해석출시킨 보고(1951)⁵⁾, Zyazev와 Ezrielev가 propylene glycol에 SiCl_4 또는 SiF_4 와 KI, NH_4Cl 을 용해시킨 용액부터 白金판위에(구리판위에는 석출되지 않했음) 실리콘을 電解析出시킨 보고(1966)⁶⁾가 있을 뿐이다.

電解析出法은 이상에서 설명한 바와같이 a-Si 제법으로서 매력적인 방법이고 또 원리적으로도 가능성이 있다고 되어 있으나 다른 제조법에 비해 이 방법에 관한 연구보고는 매우 적고 연구자의 수도 적은 것 같다. 論文이나 特許등에 나타나 있는 것은 일본 三重大學의 이해설을 쓴 그룹, 미국의 Southern California 大學의 Kröger의 그룹 미국 Battelle 연구소(Columbus소재)의 Austin의 그룹 등 매우 적으며 이 a-Si의 作成方法이나 Characterization 등도 통일되어 있지 않고 아직 총괄해서 기술할 정도의 data 축적도 없는 것 같다. 그러므로 여기서는 이상의 세 그룹의 연구를 차례로 쓰기로 한다.

2. 珪酸에틸($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)을 실리콘源으로 쓰는 방법

일본팀등은 靑色の a-Si을 규산에틸($\text{Si}(\text{OEt})_4$)의 아세트산 용액부터 定電流電解法으로 니켈 金屬上에 析出시키는데 성공하였다⁷⁾. 電解實驗은 H형 cell을 사용하였고 電極으로서 陽極은 白金板 또는 흑연봉을, 陰極은 니켈板을 사용하였다. 전해액은 아세트酸과 珪酸에틸의 혼합액이면 電氣抵抗이 너무 커지기 때문에 支持電解質로서 tetramethylammonium chloride(TMAC)를 가하여 여러가지 電流密度와 電解時間에서 전해를 하였다. 그림 1에 아세트酸 60 cm^3 , $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 4 cm^3 , TMAC 2g 및 아세톤 2 cm^3 인 전해 욕중에서 電流密度를 변화시켜 通

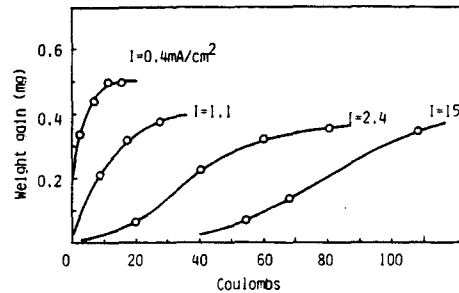


그림 1 The relation between the weight gain of the nickel cathode and coulombs passed for a solution containing 60 cm^3 acetic acid, 4 cm^3 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 2 cm^3 acetone and 2g TMAC at room temperature.

過電氣量과 析出重量의 관계를 나타내었다. 전해온도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 니켈板의 표면적을 2.3 cm^2 로 하였으므로 析出物이 Si라면 그냥 重量을 두께의 단위(μm)로 환산시킬 수 있다. 또한 電解液에 가해진 아세톤은 전해액의 抵抗을 낮추는 작용이 있다. 析出物은 靑色の 金屬光沢이 있는 膜이며 니켈基板과 견고하게 결합하고 있다. 電子현미경으로는 $\text{SiK}\alpha$ 와 $\text{NiK}\alpha$ 의 peak가 관측될 뿐이며, 그림 2(A)에 나타낸 바와같이 赤外反射 spectrum에서는 4,000 ~ 600 cm^{-1} 범위에서 아무런 peak도 나타나지 않았으며 析出物은 Si 뿐이란 것을 알 수 있다. 그림 1에서 보면, 초기에는 通過電氣量에 대해 析出量의 증가가 보이거나 결국 포화하고만다. 이 때의 값이 0.5 μm 정도의 두께이다. 후에 설명하겠지만 각종 조건을 검토하여 변화시켜도 막의 두께가 그다지 증가하지 않는 것이 이 방법의 커다란 문제점이다. 예를 들면 電解液에 소량의 pyridine을 가하여 전해하면 析出量은 현저하게 증가하나 색이 灰色으로되며 이의 赤外反射 spectrum은 그림 2(B)에 나타낸 바와같이 Si-OH나 O-H의 振動이 나타나고 析出物은 silica gel을 포함되고 있음을 알 수 있다.

陰極 Ni板上的 Si 析出은 반드시 동시에 H_2 발생이 수반하고 있다. 電流密度가 0.35 mA/cm^2 이하에서는 Si의 析出이 전혀 일어나지 않는다. 또한 이 전류값 이하에서는 H_2 가스의 발생이 일어나지 않는다. Si의 電極上的의 析出은 아마도 發生水

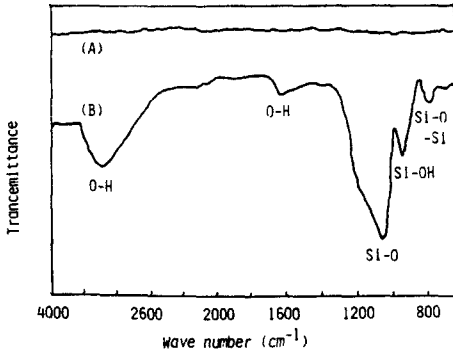


그림 2 IR reflection spectra

(A) Blue deposit obtained from the solution containing 4cm³ Si(OEt)₄, 60cm³ acetic acid, 2g TMAC and 2cm³ acetone at a current density of 1mA/cm². The thickness of the film is about 0.5 μm. (B) White deposit obtained from the solution containing 30cm³ acetic acid, 2cm³ Si(OEt)₄, 10cm³ acetone and 0.05 cm³ pyridine at a current density of 4mA/cm². The thickness of the film is about 0.7 μm.

素의還元作用이 일어나고 있을 것이라 생각된다. 전극을 Ni 이외의 Ta, Cu, Ag, Au, Pt, Ti, Si 로 변화시켰더니 Ta, Pt 이외의 전극에서는 거의析出物을 얻을 수 없었다. 그러므로 전극의解媒活性도가 석출요소에 크게 작용하고 있을것이라 생각된다.

그 후 장시간의電解로 silica gel이 나타나기도 해서再現性 문제가 있기도 했다.電解析出에 메카니즘에 대해 여러가지로 검토한 결과 이 용에서는 물이 중요한 역할을 하고 있음이 확인되었다. 충분히脫水한電解浴에 물을加했을때, 석출량에 미치는 영향을 검토한 결과가 그림 3이다.

水分이 전혀 없는系에서는 Ni板上의增量이나色の 변화가 전혀 없었다. 수분이 적은 영역에서는靑色으로着色한 석출물이 얻어졌으나 그 이상의 수분이 함유하면 silica gel인白色析出物이 검출되었다. 결국 a-Si의電解析出에는 물이 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 즉, Si(OEt)₄가물과 가수분해하여 Si(OH)₄가 되며 이것이電氣化學的 또는水素에 의해還元되어 a-Si가 Ni板上에석출된다고 추정하였다. a-Si라고 생각하는靑色の 석출

물도 Si-O결합을 가진 silica gel에 가까운 가능성이 걱정되어 ESCA spectrum의化學shift를 측정 한 결과 Si의 peak는 Si-O의 결합보다 오히려 Si金屬에 가까운 값을 나타냈으므로析出物은 적어도 silica gel은 아닌것임을 알았다.

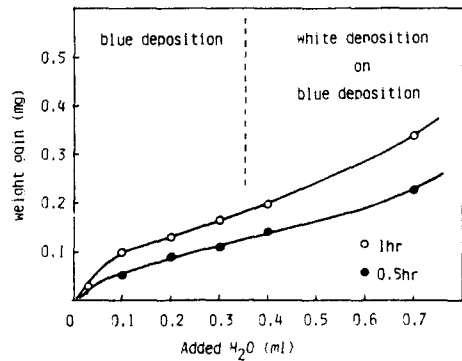


그림 3 Weight gain vs. water content curves for a solution of 40cm³ acetic acid, 3cm³ Si(OEt)₄ and 1.3g TMAC at a current density of 2.2 mA/cm²

3. 珪弗化암모늄 ((NH₄)₂SiF₆)을 실리콘源으로 쓰는 방법

電極反應에 잘 이용되는有機溶媒인酸類, 알코올類, 에테르類, 니트릴類, 아민類, 아미드類, 鹼化合物類과 여러가지支持電解質 및 silicon源의 조합으로 전해를 행하였다. 대부분의系에서는 a-Si가 석출하지 않았으나 (NH₄)₂SiF₆의 formamide 용액에서는 a-Si의 석출이 확인되었다⁸⁾.

충분히水分제거에 주의를 기울려 행한 실험은 Si(OEt)₄의 경우와 같다. 그림 4에室溫에서의含水量과析出量과의 관계를 나타냈다. 4.4mA/cm²로 1시간 전해한 경우이다.水分이 1%를 넘으면 표면이 약간 하얗게 변하며 silica gel 같은것이 석출한다. 수분이 함유하는 경우에만析出物이 석출하고 또한陰極表面에서 가스가 발생하므로 석출 메카니즘은 formamide의 가수분해 생성물인 개미酸 또는 개미酸암모늄이陰極反應에서水素가 생성되고 이수소의 환원으로 Si가 생성하는 것이라 추정되어진다.

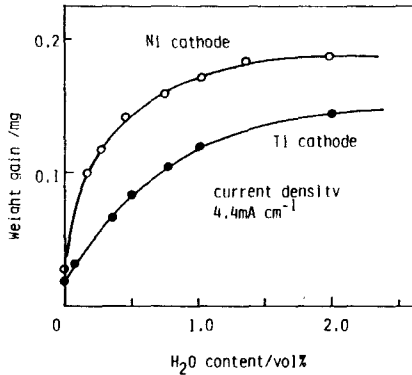


그림 4 Weight gain vs. water content curves for a solution of 0.14M ammonium hexafluorosilicate in formamide at room temperature.

4. K_2SiF_6 - 아세톤 - HF系 電解質에 의한析出

“The chemistry of imperfect crystals”의 저서로서 유명한 Southern California 大学の Kröger 그룹은 수년전부터 a-Si의 전해석출에 관한 연구를 하고 있다⁹⁾. 이들은 水分을 제거한 珪素化칼륨(K_2SiF_6)의 아세톤용액인 系中에서 전해하여 F 및 C를 포함한 a-Si을 Ni 또는 스텐리스강 陰極板위에 석출시켰다¹⁰⁾. 전해액에 HF를 소량 가하면 액의抵抗이 낮아지고 析出速度가 빨라진다. 白色인 수 μm 의 膜이 석출하였고 저항은 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 전자현미경으로 관찰한 결과, 약 5原子%의 F와 C가 포함되어 있음을 알았고 이 양은 첨가하는 HF농도에 따라 변화하였다. Acceptor인 B나 donor인 P를 첨가하는 실험도 하였다. B는 電解浴中에 triethylborate ($B(OEt)_3$)을 가해서 첨가시켰다. 析出膜의 저항은 전해욕중의 B의 농도에는 관계없이 일정하였으나 膜中の C, F, B 농도에는 변화하였다. P의 첨가는 triethylphosphite ($(C_2H_5O)_3PO$)을 전해액에 가하여 첨가시켰다. P는 donor이고 F는 acceptor이며 C는 中性이므로 P가 증가하여 濃度 $[F] = [P]$ 로 되는 점이 p형 반도체에서 n형 반도체로 변화할 것이라 예상된다. 이 예상은 전기전도율의 측정에서 $(C_2H_5O)_3PO$ 의 전해욕중의 농도가 0.04 vol%인때 析出된 膜의 抵抗率이 極大값 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었다(그림. 5).

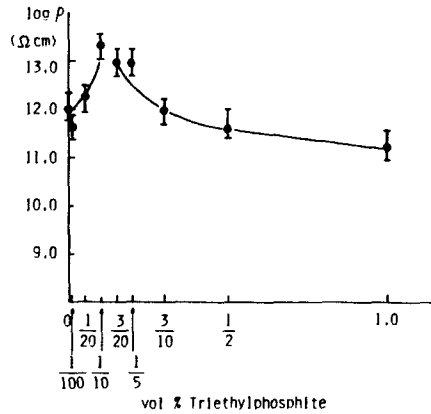


그림 5 Resistivity of films deposited from a saturated solution of K_2SiF_6 with 2v/o HF and different amounts of triethylphosphite.

5. 할로겐화珪素 또는 할로겐화실란을 실리콘源으로 쓰는 경우

Battelle 연구소의 Austin은 미국특허에서 $SiCl_4$ 또는 $HSiCl_3$ 의 非水有機溶液로부터 a-Si를 전해석출시킨 예를 기술하고 있다¹¹⁾. 예를들면 잘 건조시킨 propylene carbonate(PC)에 0.2M $SiCl_4$ 와 지지 전해질인 0.75M Bu_4NClO_4 를 가하고 Pt板上에白金을 기준전극으로 사용하여 $-2.0V$ 의 전극전위에서 $0.6mA/cm^2$ 의 電流密度로 전해를 시작하면 320분 후에는 전류가 $0.35mA/cm^2$ 로 떨어지며 陰極에는 “whitish-grey”인 2~3 μm 두께의 膜이 석출하였다. 電子현미경에 의해 析出物은 Si임이 확인되었다. 質量分析에서 SiO_2 나 SiO 는 검출되지 않았다고 한다. 膜의 電氣抵抗은 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이며 支持電解質에 Bu_4NBF_4 를 사용하면 $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 저하한다. 이 원인은 析出Si에 B가 dope되었기 때문이다. 최근 미국 電氣化學會誌에 발표된 보고에 의하면¹²⁾, $SiHCl_3$ 을 실리콘源으로 사용하여 PC중에서 0.1M tetrabutylammonium chloride(Bu_4NCl)을 지지전해질로하여 Pt에 대해 $-2.5V$ 의 전위에서 35℃부터 145℃의 온도로 전해하면 좋은 a-Si 膜이 얻어진다고 하였다. 그림 6에 나타난 바와같이 cyclic voltammetry에 나타난 peak II는 $SiHCl_3$ 부터 a-Si에의 還元에 의한 것이라 하여 $-2.5V$ 라는 값을 채택하였다. Peak I은 미량의 HCl의 환원이며 몇번

cycle 하면 없어진다고 하였다. 膜의 두께는 온도가 높아지면 증가하며 膜의 質도 좋아진다. 電子현미경 관찰결과 1~3 μm 의 흑과 같은 析出物이라한다. 분석결과 a-Si이며 SiH₄ 또는 SiH인 형태로 水素가 많이 함유되어 있다고 한다. 그들은 B이외에 P나 As등을 첨가시킨 a-Si 膜의 제작에 관한 보고도 하고 있으나¹³⁾, 아직 太陽電池를 조립시켜 측정한 보고는 없다.

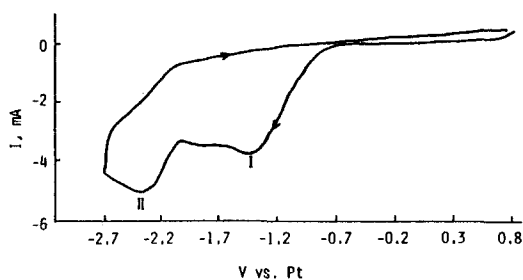


그림 6 A voltammogram on platinum substrate at 35 °C in PC containing 0.1 M TBAC and 0.2 M SiHCl₃.

Austin의 특허가 나온 후, Exxon의 Amick가 析出膜을 열처리하여 安定化시킨 방법의 특허를 출원하고 있다¹⁴⁾. 그는 Austin의 방법을 追試하여 그 방법으로는 生成膜을 꺼내어 空氣와 접촉하면 化學反應을 일으켜 박리되어 버린다고 하였다. 그래서 Ar 기류중에서 電解析出시킨 膜을 外氣와 단절시킨 He-H₂ 혼합가스로 충만된 350°C의 전기로 중에서 처리하면 安定한 a-Si 膜이 얻어진다고 하였다. 확실히 일본팀이 Austin의 방법을 追試한 결과, 전해중에 생성된 膜이 空氣중에 꺼내면 白色의 가루를 뿌린것과 같이되어 벗겨진다고 하였다. 물론 시약의 건조방법, 분위기의 조정등 미묘한 조건의 차이가 있기때문에 再現되지 않았는지는 모르겠으나 良質인 a-Si의 석출은 곤란하였다.

이상과 같이 몇가지 예를 나타냈으나 a-Si의 電解析出에 관한 현재상태는 아직 모색단계이다. 그러

나 기본적으로는 a-Si의 電解析出의 donor 또는 acceptor의 dope도 가능하다는 것도 알고 있다. 太陽電池가 조립될 때까지는 약간 시간이 필요할지 모르겠으나 일반적인 金屬鍍金과 같이 최적조건이 발견되면 종래의 電着技術을 활용하여 太陽電池의 大面積化 이외에도 부식에 대한 보호피막이나 특수한 珪素化合物의 原料라는 형태로 응용될 것이 기대된다.

문 헌

- 1) Y. Tatsumi, M. Hirata, and M. Shoji, *Japan J. Appl. Phys.* **18** 2199(1979).
- 2) H. Matsumura, Y. Nakagome, and S. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **36** 439(1980).
- 3) U. Cohen and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **123** 381(1976).
- 4) H. N. Warren, *Chemical News* **67**, 303(1893).
- 5) G. Szekely, *J. Electrochem. Soc.* **98** 318(1951).
- 6) Yr. A. Zyazev and A. T. Ezrielev, *Sibeii Trudy Agronomi Fizik* **13**, 32(1966).
- 7) Y. Takeda, R. Kanno, O. Yamamoto, T. Mohan, C. Lee, and F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1221(1981).
- 8) 武田保雄, 菅野了次, 沖林勝司, 永田祥一, 山本治, *電氣化學* **51**, 215(1983).
- 9) F. A. Kröger, Technical Status Report to DOE Contract AS 03-76SF 00113, 1979.
- 10) C. H. Lee and F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 936(1982).
- 11) A. E. Austin, U. S. Pat. 3990953 Nov. 9 (1976).
- 12) A. K. Agrawal and A. E. Austin, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2292(1981).
- 13) A. E. Austin, Report to DOE Contract ET-78-C-03-2215, (1978).
- 14) James A. Amick, Jap. Pat. 55517, (1980).

* 질 의 응 답 *

문) 슬파민산 니켈 용액으로 electroforming 을 하는 작업과 분석 조작을 모두 자동화 컴퓨터화 하려고 한다. 이에 대한 조언을 부탁한다.

답) 우선 어떤 작업을 얼마큼 자동화 할 것인지를 먼저 결정한 후 적합한 시설 제작자와 상의해야 할 것이다. 액관리와 분석을 위해서는 폴라로그라프 분석 장치를 생각할 수 있겠다. 이 장치로는 니켈 외에 용액에 축적되기 쉬운 철, 구리등의 분석을 할 수 있다. 농도가 극히 작은 성분의 분석은 자동비색 분석에 의하여 할 수도 있다. 염소이온, 암모니아의 분석은 specific ion 전극을 이용하여 행한다. 붕산의 분석은 다소 문제가 있어서 다른 성분의 감소량(dragout에 의한)으로부터 계산해서 보충해 주도록 한다.

한편 전착층의 경도, 내부응력, 불순물 함량들은 전류밀도에 따라 달라지므로 전류밀도의 자동 조절도 고려해야 한다. 지금까지는 귀금속 도금외에는 도금액의 분석 자동화가 완전히 행해지는 예가 드물다.

문) 동전을 구리-아연 합금(아연함량 5%)으로 만든 것과 아연에 구리도금(두께 $7.5\mu\text{m}$) 한 것이 있는데 이를 쉽게 판별하는 방법이 있는가?

답) 동전을 잘라 그 단면을 보면 알 수 있다. 하지만 구리와 아연의 비중 차이를 이용해서 무게를 달아 보면 구리도금한 동전의 무게가 훨씬 가벼워 구별할 수 있을 것이다.

문) 니켈도금액에 알루미늄이 녹아 들어 간 것같이 도금조에서 딸아 내었는데 이를 처리할 방법은 무엇인가?

답) 니켈 액에 알루미늄이 많이 포함돼 있으면 도금액의 pH가 4 이상될 때 수산화 알루미늄이 석출되어 핏팅이나 거친 도금의 원인이 된다. 오염된 도금액에 탄산니켈을 넣어 pH를 5 정도로 올려주면 수산화물이 형성된다. 이것을 여과해서 알루미늄을 제거할 수 있는데 수산화 알루미늄이 젤리 모양으로 석출하여 여과포의 눈금을 곧 막아버리기 때문

에 여과포의 선정에 주의해야 한다.

문) 실리콘 상에 니켈이나 로듐 도금을 하는 방법은?

답) 두가지 예를 들수 있다. 하나는 탈지 후, 질산(70%) 44부피%, 불산(48%) 18부피%와 물로 된 용액에서 앳칭한다. 다음에 다시 진한 불산(48%)에서 10초간 앳칭한 후 알카리 니켈 화학도금을 행한다. 이 때 각 단계마다 수세를 해야 한다. 두번째 방법은 실리콘을 니켈의 불화물-구연산염 용액에 1분간 담가 두었다가 전류를 통해서 니켈이 석출되도록 하는 것이다.

위의 두 방법중 어느 것을 택하여도 실리콘 표면에 니켈 층이 형성되므로 그 후에는 어떤 도금이라도 할 수 있다.

문) 경면 광택이 나도록 양극산화 처리를 할 수 있는 간단한 방법은 무엇인가?

답) 제품의 크기가 그리 크지 않을 때는 버프 연마를 하면 좋다. 또는 양극 산화 처리하기 전에 탈지, 스맛트제거 한 후 광택 침지(bright dip)를 해도 된다. 광택을 좋게 하려면 고순도 알루미늄이나 특별한 합금을 재료로 선정하는 것이 좋다.

문) 철강 표면에 장식용으로 흑색 피막을 입힐 때 흑색 니켈과 크롬 도금중 어느 것이 경제적인가?

답) 흑색 니켈 도금은 보통 니켈-아연 또는 니켈-석 합금 도금을 낮은 전류밀도로 행하는 것으로 얇은 도금층이 얻어진다. 흑색 크롬은 크롬과 산화물의 혼합물 층이고 큰 전류밀도로 행해지고 전류 효율은 나쁘다.

그러나 더 간단하고 값싼 처리법은 철강의 흑색 처리법으로 이것은 전해법이 아니므로 전류를 통하지 않고도 흑색처리가 가능하다. 이 용도의 처리용액이 여러가지 상품화 되어 있다.

문) 작은 규모의 공장에서 구리, 황동 또는 청동 도금을 하는데 양극을 절약하기 위해 한가지 양극