

## 쪽거리 차원을 통한 다공질규소의 미세구조 분석

김영유, 홍사용, 이춘우, 류지욱, 이기환\*, 최봉수\*\*

공주대학교 물리학과, 공주, 314-701

\*공주대학교 화학과, 공주, 314-701

\*\*대전산업대학교 신소재공학부, 대전, 300-717

(1999년 4월 2일 접수)

## An analysis of the porous silicon microstructure by using fractal dimension

Young-You Kim, Sayong Hong, Choon-Woo Lee, Ji-Wook Ryu, Ki-Hwan Lee\* and Bong-Soo Choi\*\*

*Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*

*\*Department of Chemistry, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*

*\*\*Faculty of New Materials Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea*

(Received April 2, 1999)

**요 약** p형 단결정 규소 웨이퍼를 불화수소 용액속에서 전류밀도와 양극반응 시간을 변화시켜 다공질규소를 제작하고, 그 질량을 측정 후 이 값으로부터 다공도와 쪽거리(fractal) 차원을 계산하였다. 그 결과 양극반응 시간이 일정한 경우 다공도는 전류밀도에 비례하였다. 그리고 전류밀도가 일정한 경우 여러 양극반응 시간의 데이터로부터 얻은 쪽거리 차원은 일정하였다. 또한 쪽거리 차원은 불화수소의 농도 증가에 따라 감소하였다. 이같은 실험결과를 퍼짐한계침전(diffusion limited deposition) 모형으로 계산된 2차원 컴퓨터 시뮬레이션(simulation) 결과와 비교 분석하였다. 시뮬레이션 결과 다공도는 퍼짐거리에 비례하였으며, 쪽거리 차원은 퍼짐거리와 반비례하였다. 이때 퍼짐거리는 전류밀도에 비례하고 불화수소의 농도에 반비례하는 물리량이므로 정성적으로 실험 결과와 일치하였다. 그러나 쪽거리 차원이 증가함에 따라 다공도가 감소되는 결과는 실험결과와 상반되었다.

**Abstract** Porous silicon layers were fabricated with various conditions of HF concentration and current density. And their masses were measured. From these data, the porosity and fractal dimension were estimated and analyzed. We found that the porosity was proportional to the current density when the anodic reaction time was fixed and the constant values of fractal dimension could be estimated from a series of data with fixed HF concentration. The values of fractal dimension were decreased with increasing HF concentration. The obtained porosity and fractal dimension were compared with the 2-dimensional computer simulation based on diffusion limited deposition model. According to the simulation, the porosity was proportional to the diffusion length and the fractal dimension was inversely proportional to the diffusion length. Since, the diffusion length is proportional to current density and inversely proportional to base concentration, our experimental data qualitatively agreed with the results from the simulation. The porosity obtained by experiments, however, was not consistent with the results by simulation.

### 1. 서 론

다공질규소(porous silicon)로 부터 가시광 영역에서 발광 현상이 발견된[1] 이래 이를 광전자 소자로서의 응용 가능성에 대하여 큰 관심이 되고 있다. 특히 다공질규소의 발광 특성이 그 표면의 미세구조와 밀접한 관계가 있기 때문에, 표면의 미세구조 형성 기구(formation mechanism)에 대한 연구는 응용분야와 병행하여 폭넓게 이루어지고 있다.

다공질규소의 표면은 3차원 규소 골격(skeleton)과 미세공(pore)이 연속된 나노(nano) 구조로 양극반응시의 전류밀도, 양극반응 시간, 규소 기판의 전도형 및 불순물의 농도, 불화수소의 농도 등에 따라 다양하나[2, 3], 전류밀도에 의해 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[4-6]. 전류밀도가 작은 경우(20~30 mA/cm<sup>2</sup> 이하) 표면이 많은 미세한 입자로 이루어진 것처럼 보이고, 입자 사이로 미세공이 작은 틈처럼 보인다. 전류밀도가 50 mA/cm<sup>2</sup> 전후에서는 미세공이 면지수 방향으로 뻗어 나가면서 가지를 치고 크

기가 커져 스펀지 모양과 비슷한 양자세션 구조를 이루게 된다. 또한 100~150 mA/cm<sup>2</sup> 범위로 커지면 규소의 용해가 활발해져 다공도(porosity)가 커지고, 표면이 아주 거칠어지면서 쉽게 부스러지는 성질을 갖는다. 전류밀도가 200 mA/cm<sup>2</sup> 이상인 경우에는 다공질규소층이 모두 깎여 전기연마(electropolishing)가 일어난다.

한편 다공질규소의 형성기구에 대해서는 몇 가지 모형이 제시되고 있는데 여기에는, 규소 기판의 표면에 고갈층(depletion layer)이 형성되기 때문이라는 Beale 모형[7], Si/HF 계면에서 전하의 퍼짐이 제한되기 때문이라는 퍼짐한계모형[8], 양자적인 나르개(carrier)의 속박으로 인한 에너지 간격의 확대 때문이라는 양자모형[9, 10] 등이다. 이외에도 Smith 등[11]은 다공질규소의 미세공이 확장되고 뻗어나가는 과정을 쪽거리(fractal) 이론으로 설명하려고 퍼짐한계모집(diffusion limited aggregation, DLA) 모형을 제안하였고 Chung 등[12]은 TEM을 이용하여 다공질규소가 쪽거리 구조와 유사하다는 결과를 발표하였다. 또한 다공질규소가 쪽거리 구조를 가졌다는 가정 하에 컴퓨터 시뮬레이션(simulation)을 통하여 다공질규소의 미세구조 형성 기구와 물성을 설명하는 데 어느 정도 성공을 보이고 있다[13]. 그러나 실험 데이터에서 구한 쪽거리 차원과 시뮬레이션 결과를 비교하여 미세구조를 조사한 연구는 없다.

본 연구는 쪽거리 차원을 통하여 다공질규소의 미세구조를 알아보기 위해, 여러 조건으로 다공질규소를 제작하고 그 질량을 측정 후 이 값으로부터 다공도와 쪽거리 차원을 계산하였다. 그리고 이 결과를 퍼짐한계모집전(diffusion limited deposition, DLD)[14, 15] 모형으로 계산된 2차원 컴퓨터 시뮬레이션 결과와 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 다공질규소의 제작 및 쪽거리 차원 계산

다공질규소는 붕소(B)가 도핑(doping)된 비저항 0.012 Ω·cm의 p형(100) 단결정 규소 기판을 불화수소 용액속에서 Galvanostat(Hokuto Denco, HA-301)를 이용하여 전류 밀도와 양극반응 시간을 변화시켜 제작하였다.

제작방법은 테프론테이프(Teflon tape)를 이용하는 Koyama 방법[16]을 사용하였으며, 이때 용액과 기판의 접촉 면적은 약 0.125 cm<sup>2</sup>이었다. 그리고 기판 뒷면은 순도 99.99%의 인듐(In)-아연(Zn)합금으로 옴 접촉(ohmic contact)시켜 양극으로 하고 음극으로는 백금선을 사용하였다. 다공질규소층의 두께  $h$ 는 Halimaoui의 식[17]

$$h = (m_1 - m_3)/(S \times \rho_{Si}) \quad (1)$$

에 의해 구했다. 그리고 이 값으로부터 다공도  $P$ 를 측정하면

$$P (\%) = (m_1 - m_2)/(m_1 - m_3) \times 100 \quad (2)$$

로 주어진다. 여기서  $S$ 는 양극반응시 불화수소의 용액과 접촉되는 규소 기판의 면적이며,  $\rho_{Si}$ 는 단결정규소의 밀도로 약  $2.38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 이다. 그리고  $m_1$ 은 양극반응 전 규소 기판의 질량이고,  $m_2$ 는 양극반응시켜 다공질규소를 제작한 후의 질량이며,  $m_3$ 는 1 mole의 NaOH 용액으로 다공질규소층을 모두 제거시키고 남은 질량이다[18, 19]. 본 실험에서는 질량을 정확하게 측정하기 위해  $10^{-8} \text{ kg}$ 의 정밀도를 갖는 전자저울(AND Co. HM-202)을 사용하였다. 한편 불화수소의 농도는 50%HF 용액과 에탄올의 부피비로 조절하였으며 10%HF 용액은 2:8(50%HF:에탄올), 20%HF 용액은 4:6, 25%HF 용액은 1:1로 하여 준비하였다.

일반적으로 결정 성장 과정은 한 점의 씨앗(seed)를 중심으로 균집을 이루지만 미세공의 성장 과정은 반응면에 수직 방향으로 성장한다. 따라서 다공질규소의 두께  $h$ 와 질량  $m_{ps}$  즉,  $m^2 - m^3$ 로 부터 유효 쪽거리 차원  $D_s$ 를 구할 수 있다. 다공질 규소가 쪽거리 구조를 갖는다면, 쪽거리 구조의 정의에 따라  $m_{ps}$ 와  $D_s$  사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$m_{ps} = \sigma \cdot h^{D_s-2} \quad (3)$$

(3)식에서  $\sigma$ 는 비례상수이며 면적 질량 밀도를 나타낸다. 각 변에 로그를 취하면  $\log(m_{ps})$ 와  $\log(h)$ 는 기울기( $D_s - 2$ )를 갖는 선형 비례 관계가 된다.

$$\log(m_{ps}) = (D_s - 2) \cdot \log(h) + \log(\sigma) \quad (4)$$

여기서 두께  $h$ 에 따라 다공질 규소의 질량  $m_{ps}$ 를 구하고 각각 로그를 취한 값으로 그래프로 그리고 각 점들에 대한 최소제곱법(least square method)으로 얻어진 기울기로부터 유효 쪽거리 차원  $D_s$ 를 구할 수 있다.

### 2.2. 컴퓨터 시뮬레이션

다공질규소의 형성기구에 대한 컴퓨터 시뮬레이션은 비평형 상태에서 결정 성장과 증착 과정 등의 시뮬레이션에 이용되고 있는 Witten과 Sander[20]의 DLA 모형에 기초를 둔 퍼짐거리(diffusion length)를 이용한 DLD 모형[8]을 이용하여 실시하였다.

실제로 다공질규소의 미세구조 첨단 부분의 전기장은 다른 곳에 비해 상대적으로 높다. 따라서 이 근처의 양공들은 첨단 부분으로 끌리게 되며, 그 운동 궤적은 국소전기장에 의해 결정된다. 그러므로 Si/HF 계면에서 멀리 떨어

진 곳에서 양공의 운동은 고체 내부에서 상대적으로 약한 전기장의 지배를 받으며 막운동(random motion)을 한다고 가정할 수 있다.

이러한 가정하에 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램은 다공질규소의 (100)단면 즉, 2차원 정사각형 격자를 사용하였으며, 주기적 경계조건(periodic boundary condition)을 채택하여 양공이 오른쪽이나 왼쪽의 경계를 넘는 경우에는 반대편으로 다시 주입시켰다. 그리고 양공은 반응계면의 격자점으로부터 수직으로 퍼짐거리  $L$  만큼 떨어진 곳에서 출발시켜 막운동을 하게 하였다. 막운동을 하고 있는 양공이 계면과 접촉하게 되면 그 격자점은 소멸되고 새로운 계면이 형성된다. 이러한 일련의 과정을 반복하여 소멸되는 격자점의 수가 원하는 개수 만큼 되면 과정이 중단되게 하였다. 이때 계산의 효율을 위해 양공이 계면으로부터  $2L$  이상 떨어질 때에는 과정을 중단하고 초기 조건에서 다시 시작되게 하였다. 양공의 막운동은 2차원 상에서 네 방향을 가지므로 양공이 각 방향으로 진행될 확률이 동등하게 하였다. 이 모형의 유일한 변수는 퍼짐거리이며, 이것의 물리적 의미는 양공의 퍼짐거리를 말한다.

시뮬레이션 결과로부터 두께  $h$ 에 따라 소멸되는 격자점의 수  $N$ 을 각각  $\log$ 를 취한 값으로 그래프로 그리고 각 점들에 대한 최소제곱법(least square method)으로 얻어진 기울기로부터 쪽거리 차원을 구할 수 있다.

### 3. 실험결과

Table 1

The thickness( $h$ ), mass( $m_{ps}$ ) and porosity of porous silicon with constant anodic reaction time (anodic reaction time : 500s)

Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	10 % HF			20 % HF			25 % HF		
	$h$ ( $\times 10^{-6}$ m)	$m_{ps}$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	porosity (%)	$h$ ( $\times 10^{-6}$ m)	$m_{ps}$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	porosity (%)	$h$ ( $\times 10^{-6}$ m)	$m_{ps}$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	porosity (%)
1	1.288	0.09	40	9.194	0.90	16	0.601	0.06	14
5	1.890	0.12	45	3.695	0.26	40	4.124	0.39	19
10	3.523	0.21	49	7.561	0.50	43	7.561	0.58	34
20	2.320	0.13	52	31.277	1.96	46	13.233	0.92	40
50	13.404	0.27	83	25.864	1.24	59	27.238	1.62	49

Table 2

The thickness( $h$ ), mass( $m_{ps}$ ) and porosity of porous silicon with constant current density (current density : 20 mA/cm<sup>2</sup>)

Anodic reaction time (s)	10 % HF			20 % HF			25 % HF		
	$h$ ( $\times 10^{-6}$ m)	$m_{ps}$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	porosity (%)	$h$ ( $\times 10^{-6}$ m)	$m_{ps}$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	porosity (%)	$h$ ( $\times 10^{-6}$ m)	$m_{ps}$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	porosity (%)
100	4.039	0.41	13	8.334	0.72	26	2.664	0.20	35
200	5.327	0.37	40	6.273	0.43	41	1.375	0.10	37
500	2.320	0.13	52	31.277	1.96	46	13.232	0.92	40
700	12.631	0.45	69	17.529	1.07	48	18.560	1.24	43
1000	13.232	0.38	75	47.001	2.72	50	25.090	1.62	45

양극반응 시간을 500s로 일정하게 하고 전류밀도를 바꾸면서 제작한 다공질규소의 질량과 쪽거리 차원을 계산한 결과는 Table 1과 같으며, 전류밀도가 20 mA/cm<sup>2</sup>로 일정할 때 양극반응 시간의 변화에 따른 다공질규소의 질량과 쪽거리 차원은 Table 2와 같다.

Table 1에서와 같이 불화수소의 농도가 일정할 때, 전류밀도의 증가에 따라 다공질 규소의 다공도는 증가하였으며, 전류밀도가 일정하면 불화수소의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 Table 2에서와 같이 전류밀도가 일정할 때, 양극반응 시간이 증가하면 다공질규소의 두께도 증가하는 경향을 나타낸다.

Fig. 1은 Table 2의 데이터로부터 불화수소의 농도에 따라 식(4)로부터 얻어진 좌표점으로 부터 추세선을 구하고 그 기울기로 부터 유효 차원들을 얻는 과정과 그 결과를 나타낸다. 만약 다공질규소가 쪽거리 구조를 갖는다면 식(4)에서 논의된  $\log(h)$ 와  $\log(m_{ps})$ 로 이루어지는 좌표점들이 일정한 기울기를 갖는 직선 위에 배열될 것이다. 실제로 Fig. 1의 (a), (b), (c)에서와 같이 각 좌표점들의 위치는 추세선 위에 비교적 잘 배열되는 것이 관측된다. 특히 불화수소의 농도가 25 %인 경우는 각 좌표점들이 거의 완벽하게 추세선상에 배열되는 것으로 보아 다공질 규소의 미세구조가 쪽거리 구조를 갖는 것으로 해석된다. 이때 실험값으로부터 얻은 쪽거리 차원은 각각 2.5, 2.8, 2.9이었다.

한편 다공질규소의 미세구조를 cluster 모형으로 계산한 쪽거리 차원은 3차원의 경우 그 값이 2.04[21], DLA 시

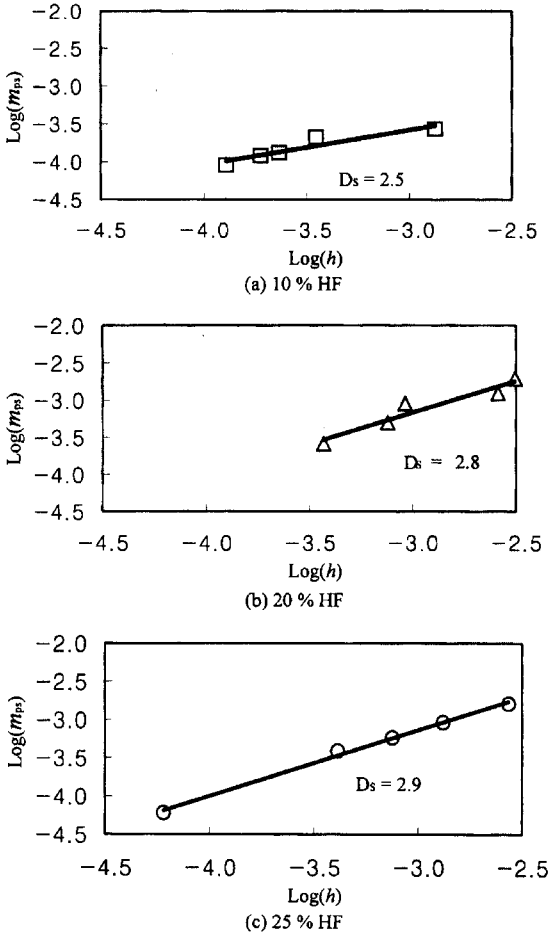


Fig. 1. A picture showing a way to obtain fractal dimension from the slope by using least square method.

늑내기 결과로는 2차원의 경우 1.7, 3차원의 경우 2.53를 얻은 결과가 있다[12]. 본 연구에서 사용한 시늑내기는 기본적으로 DLA 방법이며 퍼짐거리가 길어질 때 DLD 쪽 거리는 DLA 결과에 수렴하는 것이 알려져 있다[23]. 따라서 쪽거리 차원은 퍼짐거리가 커질 때 즉, 전류밀도가 크고 불화수소의 농도가 작을 때 그 값이 3차원 DLA 결과인 약 2.53에 근접할 것으로 예상되며 이 경향은 Fig. 1(a)의 실험결과 분석과도 일치한다.

Fig. 2는 퍼짐거리가 200과 300 격자간격일 때의 컴퓨터 시늑내기 결과로 그 구조는 나뭇가지 모양과 비슷하며 TEM으로 조사한 결과와 아주 유사하였다[12]. 그리고 여기서 퍼짐거리가 증가함에 따라 나뭇가지 모양 사이의 간격이 넓어졌는데 이 결과도 원자현미경(AFM)으로 측정된 결과와 비슷하였다[22]. 일반적으로 퍼짐거리는 전류밀도(양극 전위차)와 비례 관계에 있으므로 퍼짐거리가 증가함에

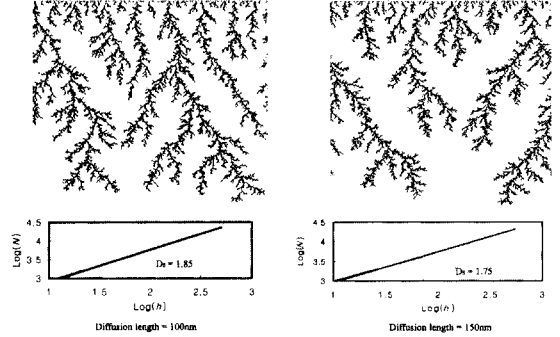


Fig. 2. The result of computer simulation when diffusion lengths are 200 and 300 lattice units.

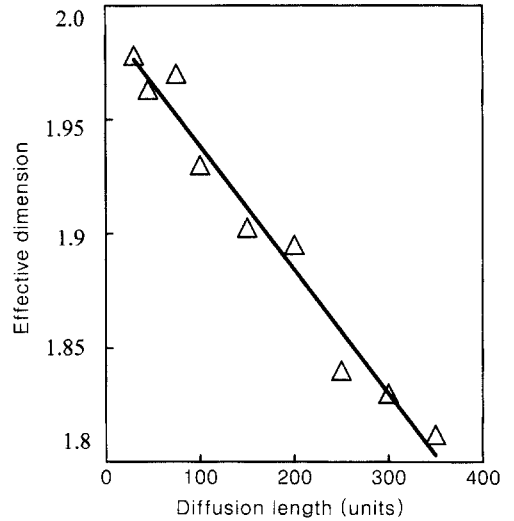


Fig. 3. The correlation between diffusion lengths and fractal dimensions.

따라 다공도가 증가되는 시늑내기 결과는 실험결과와 일치하였다. 또한 Fig. 2에서 차원이 증가하면 즉, 퍼짐거리가 작아지면 나뭇가지 모양의 거리가 좁아져 다공도가 증가하였다. 그러나 Table 2의 실험결과에서는 불화수소의 농도 증가에 따라 다공도가 감소하는 경향이 나타나 시늑내기 결과와 상반되었다.

Fig. 3은 퍼짐거리를 변화시키면서 Fig. 2와 같은 과정을 반복하여, 퍼짐거리와 쪽거리 차원 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 이때 각 점을 얻기 위해 계산에 사용된 격자 크기는 1500 unit이며 반복 계산을 통하여 평균값을 취하였다. Fig. 3에서와 같이 퍼짐거리와 차원 사이에는 반비례 관계가 있음을 보여주고 있다. 퍼짐거리는 불화수소의 농도에 반비례한다고 볼 수 있으므로 이 결과는 Table 2의 실험 결과와 정성적으로 일치함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

다공질규소의 미세구조를 알아보기 위해 단결정 규소기판을 불화수소 용액 속에서 전류밀도와 양극반응 시간을 변화시켜 다공질규소를 제작하고 그 두께와 질량을 측정 한 후, 그 결과로부터 다공도와 쪽거리 차원을 계산하였다. 그 결과 반응시간이 일정한 경우 다공도는 전류밀도에 비례하며 전류 밀도가 일정한 경우 반응시간의 증가로부터 일정한 쪽거리 차원을 얻을 수 있었다. 따라서 다공질규소의 미세구조가 쪽거리 구조를 갖는다고 해석된다. 또한 쪽거리 차원은 불화수소의 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

실험결과로 얻어진 다공도와 쪽거리 차원을 퍼짐한계침전 모형으로 계산한 2차원 컴퓨터 시뮬네기 결과와 비교 분석한 결과 다공도는 퍼짐거리와 비례하였으며, 쪽거리 차원은 퍼짐거리에 반비례하였다. 퍼짐거리는 전류밀도에 비례하고 불화수소 용액의 농도에 반비례하는 물리량이므로 시뮬네기 결과는 정성적으로 실험 결과와 일치하였다. 그러나 차원이 증가함에 따라 다공도가 감소되는 시뮬네기 결과는 실험 결과와 상반되었다. 일반적으로 쪽거리 구조는 차원 단 하나의 변수만을 갖기 때문에 복잡한 다공질 규소의 미세구조 전체를 설명하기에 한계가 있는 것으로 보여진다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호 1998-015-D00098)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. Vol. 57 (1990) 1046.  
 [ 2 ] R.L. Smith and S.D. Collins, J. Appl. Phys., R1 (1992) 71.  
 [ 3 ] P.C. Searson, J.M. Macauley and S.M. Prokes, J.

Electrochem. Soc. 139 (1992) 3373.  
 [ 4 ] V. Lehman and H. Foll, J. Electrochem. Soc. 135 (1985) 2831.  
 [ 5 ] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew and A.G. Cullis, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 86.  
 [ 6 ] 嶋田壽一, 中川清和, 西田彰男, 表面科學 14 (1993) 113.  
 [ 7 ] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew and A.G. Cullis, J. Cryst. Growth 73 (1985) 622.  
 [ 8 ] R.L. Smith, S.F. Chung and S.D. Collins, J. Electronic Material. 17 (1988) 533.  
 [ 9 ] V. Lehman and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 856.  
 [ 10 ] St. Frohnhoff, M. Marso, M.G. Berger, M. Thönissen, H. Lüth and H. Münder, J. Electrochem. Soc. Vol. 142 No. 2 (1995) 615.  
 [ 11 ] R.L. Smith and S.D. Collins, Phys. Rev. A 39 (1989) 5409.  
 [ 12 ] S.F. Chung, S.D. Collins and R.L. Smith, Appl. Phys. Lett 55 (1989) 675.  
 [ 13 ] J. Erlebacher, P.C. Searson and K. Sieradzki, Phys. Rev. Lett. Vol. 71 No. 20 (1994) 3312.  
 [ 14 ] P. Meakin, Phys. Rev. A26 (1983) 1495.  
 [ 15 ] Z. Racz and T. Vicsk, Phys. Rev. Lett. 53 (1983) 415.  
 [ 16 ] H. Koyama, M. Araki, Y. Yamamoto and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3606.  
 [ 17 ] A. Halimaoui, Porous Silicon Scie. and Tech. (Springer-Verlag, Berlin, 1995) p. 39.  
 [ 18 ] F. Ferriou, A. Halimaoui and D. Bensahel, Solid State Comm. 84 (1992) 293.  
 [ 19 ] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Maiello, S. La Monica, G. Masini, E. Proverbio and A. Ferrari, Thin Solid Films 297 (1997) 97.  
 [ 20 ] T.A. Witten and L.M. Sander, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400.  
 [ 21 ] A. Block, W von Bloh and Schellnhuber, J Phys. A: Math. Gen. 24 (1991) 237.  
 [ 22 ] 김영유, 홍사용, 자연과학연구(공주대학교기초과학연구소), Vol. 6 (1997) 23.  
 [ 23 ] Fractal Growth Phenomena, T. Vicsek, World Scientific Pub. Co. (1992).