

Best Paper of this month

다공성 실리콘 나노선의 제작 및 광학적 특성 분석

김정길*, 최석호⁺

(Manuscript received: Nov, 2, 2012 / Accepted: Nov, 15, 2012)

Fabrication and Optical Characterization of Porous Silicon Nanowires

Jungkil Kim*, Suk-Ho Choi⁺

Abstract

Silicon nanowires (SiNWs) were fabricated by a metal-assisted chemical etching of Si and the porous structure on their surfaces was controlled by changing the volume ratio of the etching solution composed of hydrofluoric acid, hydrogen peroxide, and deionized water. The concentration of hydrogen peroxide as the oxidant was varied for controlling the porosity of SiNWs. The optical properties of porous SiNWs were unique and very different from those of single-crystalline Si, as characterized by measuring their photoluminescence and Raman spectra for different porosities.

Key Words : Porous silicon nanowires(다공성 실리콘 나노선), Porosity(다공성도), Metal-assisted chemical etching(전기화학적 식각법), Raman(라만), Photoluminescence(광루미네선스)

1. 서론

실리콘 나노선은 나노구조체에서 발현되는 독특한 물리적 성질을 기반으로 광소자, 전기소자, 광전자 소자, 생체 센서, 압전 센서, 화학 센서, 재생에너지 소자(renewable energy devices) 등으로의 응용에 높은 가능성을 가지고 있어 활발히 연구되고 있다⁽¹⁻⁷⁾. 또한 실리콘 나노선은 높은 부피 대 표면의 비를 실현할 수 있는 구조를 바탕으로, 크기가 작으면서도 높은 성능을 구현할 수 있는 소자제작의 발전에 크게 기여할 수 있는 나노구조체 구성요소로서의 역할로도 기대된다⁽⁸⁾. 특히 다공성 구조가 형성되어 있는 실리콘 나노선은 비다공성 실리콘 나노선에서는 관찰되지 않는 독특한 물리적 특성을 보인다. 특히 나노선 구조에서는 양자 구속 효과(quantum confinement effect)로 인하여 에너지 준위의 변화가 생기게 되는데, 이차원 또는

일차원적인 구조에 의한 전기적 특성 변화는 실리콘의 광학적 성질과 전기전도도에 크게 영향을 줄 수 있다⁽⁹⁻¹⁵⁾.

실리콘 나노선을 제작하기 위한 기존의 제작방법으로는 일반적으로 크게 두 가지 접근 방법이 있다. 즉, **Bottom-up** 방식과 **top-down** 방식이다. **Bottom-up** 방식은 원자나 분자 등의 작은 단위체들을 쌓아 만드는 것으로, 기존에 잘 알려진 **vapor-liquid-solid(VLS)** 및 **solid-vapor-solid(SLS)** 방식이 대표적인 방법들이다. **Bottom-up** 방식을 통한 실리콘 나노선의 제작에서는 실리콘 나노선의 길이 제어가 용이하고 대면적화가 가능하지만, 표면 형상(morphology) 제어가 불가능하다⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. **Top-down** 방식은 주로 마이크로 단위의 구조체를 갖는 재료의 물리적인 가공과 처리에 사용되고 있는 방법이다. 대표적으로는 **Reactive-ion etching method(RIE)** 방법을 예로 들 수 있는데, 이 방식은 실리콘 웨이퍼를 리소그래피(Lithography) 하는 과정에서

* 경희대학교 대학원 물리학과

⁺ 교신저자, 경희대학교 응용과학대학 응용물리학과
주소: 446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

✉ Corresponding Author E-mail: sukho@khu.ac.kr

필요한 패턴을 갖는 식각 마스크(mask)를 제작하고, 이온을 이용하여 필요한 부분의 실리콘을 식각하는 건식 식각 공정이다. 그러나 이러한 물리적 식각 방법을 통해 제작한 실리콘 나노선은 가속된 이온의 충돌에 의해 다소 거친 표면을 가지게 되고, 매끈하거나 다공성 구조 등과 같은 표면구조의 제어가 어렵다⁽¹⁸⁻²¹⁾. 이와 같이 기존의 실리콘 나노선 제작방법을 이용한 활발한 연구에도 불구하고 최근에는 실리콘 나노선을 제작하면서 동시에 표면 형상을 제어해야 하는 필요성이 제기되고 있어서 이에 대한 연구가 필수적이다. 본 논문에서는 top-down 방법 중에서 습식식각법 중의 하나인, 금속을 촉매로 한 전기화학적 식각법(metal-assisted chemical etching method)을 이용하여 실리콘 나노선을 제작하면서 실리콘 나노선의 표면 형상을 동시에 제어한다. 실리콘 나노선의 표면 형상의 제어는 나노선 제작과정 중 실리콘의 식각용액의 농도를 조절함으로써 가능할 수 있었으며 제작된 다공성 실리콘 나노선에서 발견되는 독특한 광학적 특성을 광루미네선스(photoluminescence, PL)와 라만(Raman) 분광법을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

에칭에 사용될 실리콘은 붕소로 도핑되어 1-10 Ohm.cm의 저항을 가지고 있는 p형이며(100) 결정방향인 Si 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물 등은 황산과 과산화수소의 3:1 혼합액으로 제거하였으며 탈이온수(deionized water)로 세정하였다. 실리콘 나노선을 제작하기 위한 첫 번째 단계로 실리콘 표면에 식각촉매로 인 은입자를 형성시키기 위해, 실리콘 웨이퍼를 곧바로 0.005M의 AgNO₃와 5M의 불산혼합액에 1분간 느린 속도로 용액을 섞으면서 공기분위기에서 처리하였다. 이렇게 준비된 실리콘 웨이퍼 위의 남은 용액은 탈이온수로 충분히 희석하여 제거하였다. 두 번째 단계로 은입자가 표면에 입혀진 실리콘 웨이퍼를 불산, 과산화수소, 탈이온수의 혼합액에 담아서 10분간 상온에서 식각하였다. 식각 용액의 농도는 HF/H₂O₂/H₂O의 체적비가 1/0.2/2, 1/0.5/2, 1/0.75/2, 1/1/2가 되도록 조정하였다. 제작된 실리콘 나노선의 표면구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 분석하였으며, 325 및 532nm 파장의 레이저를 사용하여 광루미네선스와 라만스펙트럼을 각각 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

실험의 첫 번째 단계에서 형성된 은입자는 수십나노미터의 구멍을 가지고 있는 얇은 은박막의 형태로 연결되어 있으며, 이는 금속을 촉매로 한 실리콘 식각에서 촉매로 사용된다. 실리콘 위의 은입자는 높은 전기친화력의 성질로 인하여 용액에 노출되어 있는 실리콘 표면보다 은입자와 접촉하고 있는 실리콘

표면으로부터 전자를 더 잘 빼앗고, 전자에 의해 용액속의 과산화수소는 물로 환원되며 실리콘에 정공을 주게 된다. 전자를 빼앗김과 동시에 정공을 얻은 실리콘은 산화가 되고, 산화된 실리콘은 불산에 의해 제거되는데, 이러한 연속적인 반응으로 은입자 박막은 실리콘을 식각하게 되어 은박막 구멍사이로 실리콘 나노선이 남게 된다. Fig. 1(a)와 (b)는 HF/H₂O₂/H₂O의 체적비가 1/0.2/2인 농도의 혼합액을 사용하여 10분간 상온에서 식각하여 제작한 실리콘 나노선의 측면과 평면의 주사전자현미경 사진이다. 측면사진에서 보는 바와 같이 실리콘 나노선의 길이는 대략 17μm 정도이며, 전체적으로 균일한 길이를 가지고 있으며 평평한 에칭바닥임을 확인할 수 있다. 평면 사진은 실리콘 나노선의 머리부분이 뭉쳐서 다발을 형성하고 있음을 보여준다.

Fig. 2(a), (b), (c), 및 (d)는 각각 HF/H₂O₂/H₂O의 체적비가 1/0.2/2, 1/0.5/2, 1/0.75/2, 1/1/2인 농도의 혼합액을 사용하여 10분간 상온에서 식각하여 제작한 다공성 실리콘 나노선의 표면을 보여주는 확대된 주사전자 현미경 사진이다. Fig. 2(a)에서는 표면이 매우 매끄럽게 제작되었음을 관찰할 수 있으며, Fig. 2(b), (c), 및 (d)에서는 표면에 다공성 구조가 다수 형성되었고 그 크기가 수 나노인 것을 확인할 수 있다. 실리콘 식각 혼합액 속의 과산화수소의 농도가 높아짐에 따라 실리콘 나노선의 표면에 다공성 구조가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

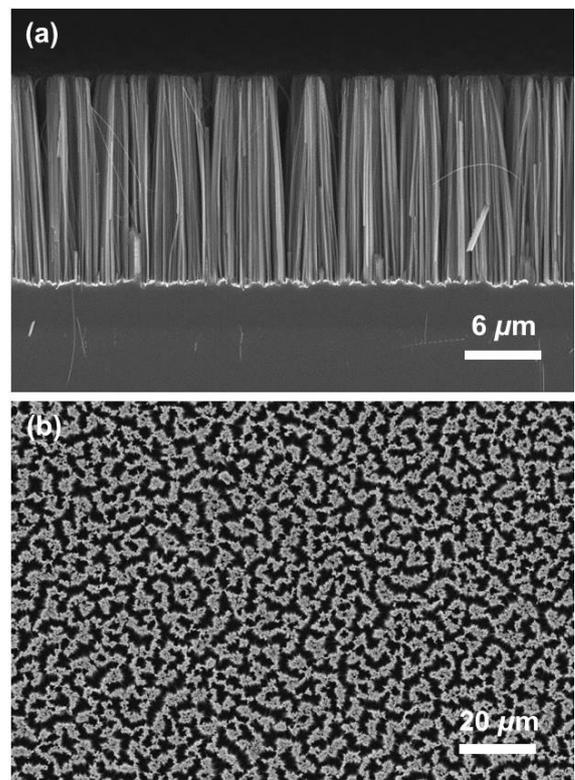


Fig. 1 SEM images of (a) cross-sectional view and (b) plan view for silicon nanowires

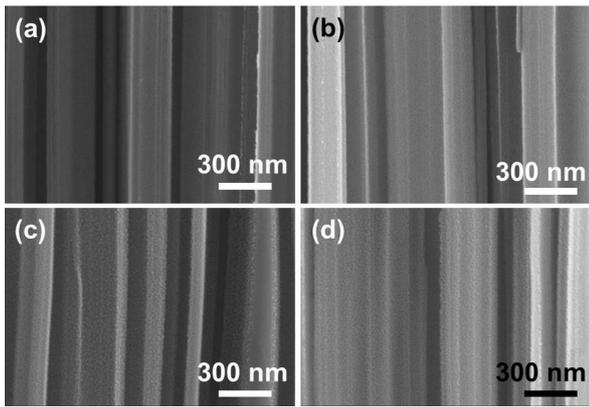


Fig. 2 Magnified SEM images of silicon nanowires showing their porous surfaces: volume ratio of HF/H₂O₂/H₂O = (a) 1/0.2/2, (b) 1/0.5/2, (c) 1/0.75/2, and (d) 1/1/2

이는 과량의 산화제로 인해 실리콘의 식각에 필요한 정공의 양보다 더 많은 정공이 실리콘에 주입되어 비롯된 잉여 전공이 실리콘표면의 식각에 영향을 끼친 것으로 이해할 수 있다.

기존에 발표된 연구에 의하면 실리콘 나노구조에서 양자구속 효과를 발생시키기 위해서는 그 크기가 5nm 미만으로 형성되어야 한다고 알려져 있다⁽²²⁾. 이를 바탕으로, Fig. 2(b), (c), 및 (d)에서 관찰된 다공성 실리콘 나노선의 표면에서도 양자구속 효과에 의한 독특한 광학적 특성을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 3은 과산화수소의 농도에 따라 다공성도가 제어된 실리콘 나노선의 라만 스펙트럼을 보여준다. 과산화수소의 농도가 높을 때 다공성구조가 실리콘 나노선의 표면에 더욱 많이 형성됨에 따라 라만 스펙트럼의 최고점(peak)은 청색천이를 나타내고 있다. 즉, 결정성 실리콘의 라만 최고점에서 비결정성 실리콘의 라만 최고점 쪽으로 다공성도가 커질수록 라만스펙트럼이 천이한다. 이는 실리콘 나노선의 표면에 다공성 구조가 형성되면서, 표면에 존재하는 실리콘 원자 결정의 단위길이 당 평균적인 양이 줄어들어 따라 산란과 진동수의 감소로 인하여 나타나는 현상으로 이해할 수 있다. 때때로 실리콘 나노선의 라만스펙트럼의 최고점이 결정 실리콘 웨이퍼의 라만스펙트럼 최고점보다 약간의 청색천이를 보이는 이유는 실리콘 나노선의 머리 부분에 존재하는 다소의 다공성 구조에 의한 영향으로 볼 수 있다. 이는 실리콘 나노선의 머리 부분이 중간 부분 또는 뿌리 부분에 비하여 상대적으로 오랜 시간 식각 용액 속에 머물게 되어 다공성 구조가 형성되게 된 것으로 보인다.

Fig. 4는 혼합용액의 농도에 따라 다공성도가 제어된 실리콘 나노선의 광루미네선스 스펙트럼을 보여주고 있다. 네 가지 실리콘 나노선에 대한 광루미네선스 스펙트럼의 최고점들은 모두 680~710nm에 위치한다. 그림에서 분해된 두 스펙트럼의 크기를 비교해 보면 다공성도가 증가할수록 장파장(LW) 쪽의 스펙트럼은 변화가 미미하지만, 단파장(SW) 쪽의 스펙트럼이 커지는 것을 알 수 있다. 이는 다공성 실리콘 나노선의 표면에

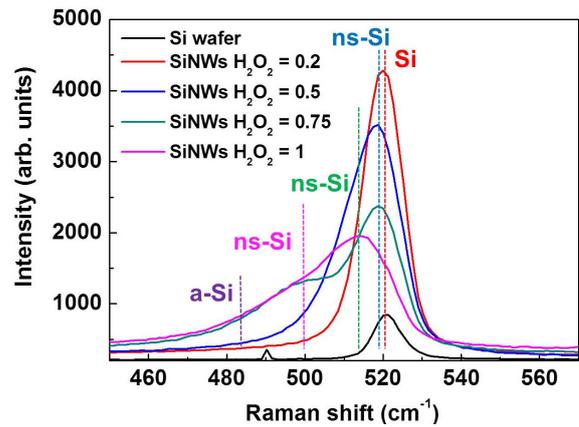


Fig. 3 Raman spectra of porous silicon nanowires with different porosities

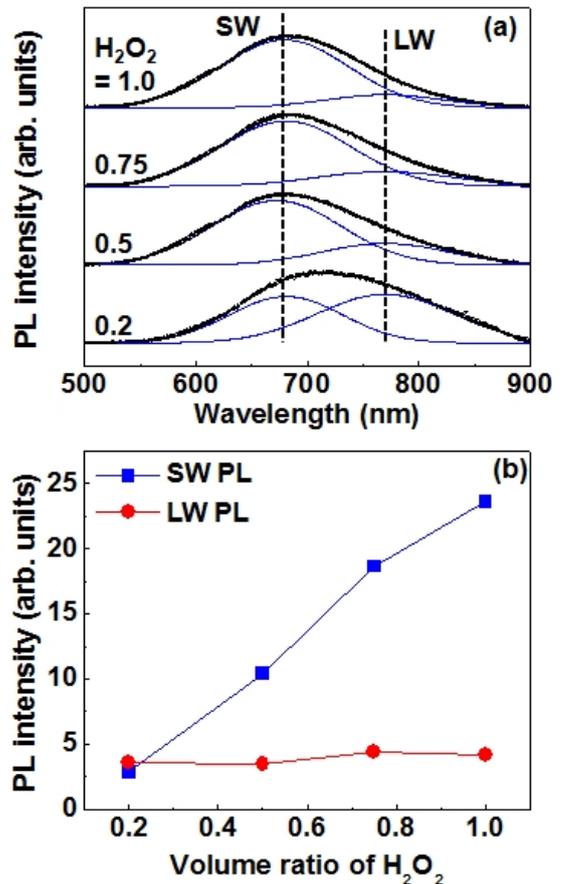


Fig. 4 (a) PL spectra of porous silicon nanowires with different porosities. (b) Resolved PL-peak intensities as functions of H₂O₂ volume ratio. Here, SW and LW indicate short wavelength and long wavelength, respectively

존재하는 수 나노 크기의 실리콘 나노 결정에 의한 현상으로 이해할 수 있다. 덩치 (bulk) 실리콘 결정은 적외선 영역에서 광루미네선스 스펙트럼이 최고점을 보이지만, 실리콘 나노 결정에서는 양자구속효과에 의한 에너지 띠틈격의 확장으로 의해 가시광선 영역에서 광루미네선스 최고점이 관찰되기 때문이다⁽²³⁾.

즉, 식각 용액 속 과산화수소의 농도가 짙어짐에 따라 실리콘 나노선 표면의 다공성도가 높아지면서 수 나노 크기의 실리콘 나노 결정이 많아지게 되고 따라서 단파장 쪽의 광루미네선스의 강도가 높아지기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

4. 결론

대면적의 균일한 실리콘 나노선을 은축매에 의한 화학적 습식 식각방법에 의해 제작을 할 수 있었으며, 식각 용액의 농도를 조절함으로써 제작과정 중에 실리콘 나노선의 표면 형상을 제어할 수 있었다. 제작된 실리콘 나노선의 다공성도는 식각 용액 속 과산화수소의 농도에 큰 영향을 받았다. 실리콘 나노선 표면의 다공성 구조 형성의 원리는 실리콘의 식각 과정에서 산화-환원 반응의 적절한 제어로 설명을 하였다. 실리콘 나노선의 다공성도의 변화에 따른 독특한 광학적 특성을 라만 및 광루미네선스 분광법을 통해 분석하였다. 본 논문에서 보여주는 대면적 실리콘 나노선의 균일한 제작과 표면구조의 동시 제어 방법, 그리고 다공성 구조에서 보이는 광학적 특성은 앞으로 실리콘 나노선 기반의 광전자 소자 개발에 크게 활용될 것이다.

후 기

본 연구는 2012년도 경희대학교 교비연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

References

- (1) Li, Z., Chen, Y., Li, X., Kamins, T. I., Nauka, K., and Williams, R. S., 2004, "Sequence-specific Label-free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 2, pp. 245~247.
- (2) Hahn, J., and Lieber, C. M., 2004, "Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA And DNA Sequence Variations using Nanowire Nanosensors," *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 1, pp. 51~54.
- (3) Cui, Y., Wei, Q. Q., Park, H. K., and Lieber, C. M., 2001, "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species," *Science*, Vol. 293, No. 5533, pp. 1289~1292.
- (4) Koo, S. M., Li, Q. L., Edelstein, M. D., Richter, C. A., and Vogel, E. M., 2005, "Enhanced Channel Modulation in Dual-gated Silicon Nanowire Transistors," *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 12, pp. 2519~2523.
- (5) Cui, Y., Zhong, Z. H., Wang, D. L., Wang, W. U., and

- Lieber, C. M., 2003, "High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors," *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 2, pp. 149~152.
- (6) Duan, X. F., Huang, Y., and Lieber, C. M., 2002, "Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-gated Nanowires," *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 5, pp. 487~490.
- (7) Huang, Y., Duan, X. F., Cui, Y., Lauhon, L. J., Kim, K. H., and Lieber, C. M., 2001, "Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks," *Science*, Vol. 294, No. 5545, pp. 1313~1317.
- (8) Cui, Y., and Lieber, C. M., 2001, "Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled using Silicon Nanowire Building Blocks," *Science*, Vol. 291, No. 5505, pp. 851~853.
- (9) Ma, D. D. D., Lee, C. S., Au, F. C. K., Tong, S. Y., and Lee, S. T., 2003, "Small-diameter Silicon Nanowire Surfaces," *Science*, Vol. 299, No. 5614, pp. 1874~1877.
- (10) Read, A. J., Needs, R. J., Nash, K. J., Canham, L. T., Calcott, P. D. J., and Qteish, A., 1993, "First-principles Calculations of the Electronic Properties of Silicon Quantum Wires," *Physical Review Letters*, Vol. 70, No. 13, pp. 2050~2050.
- (11) Delerue, C., Allan, G., and Lannoo, M., 1993, "Theoretical Aspects of The Luminescence of Porous Silicon," *Physical Review B*, Vol. 48, No. 15, pp. 11024~11036.
- (12) Doh, Y. J., van Dam, J. A., Roest, A. L., Bakkers, E., Kouwenhoven, L. P., and De Franceschi, S., 2005, "Tunable Supercurrent through Semiconductor Nanowires," *Science*, Vol. 309, No. 5732, pp. 272~275.
- (13) Blomers, C., Schapers, T., Richter, T., Calarco, R., Luth, H., and Marso, M., 2008, "Temperature Dependence of The Phase-coherence Length in InN Nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, No. 13, pp. 132101-1~132101-3.
- (14) Hansen, A. E., Bjork, M. T., Fasth, C., Thelander, C., and Samuelson, L., 2005, "Spin Relaxation in InAs Nanowires Studied by Tunable Weak Antilocalization," *Physical Review B*, Vol. 71, No. 20, pp. 205328-1~205328-5.
- (15) A. Bachtold, C. S., Salvetat, J. -P., Bonard, J. -M., Forro, L., Nussbaumer, T., and Schenenberger, C., 1999, "Aharonov-bohm Oscillations in Carbon Nanotubes," *Nature*, Vol. 397, No. 6721, pp. 673~675.

- (16) J. Westwater, D. P. G., Tomiya, S., Usui, S., and Ruda, H., 1997, "Growth of Silicon Nanowires via Gold/Silane Vapor-liquid-solid Reaction," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 15, No. 3, pp. 554~557.
- (17) Zhang, Y. J., Zhang, Q., Wang, N. L., Yan, Y. J., Zhou, H. H., and Zhu, J., 2001, "Synthesis of Thin Si Whiskers (Nanowires) using SiCl₄," *J. Cryst. Growth*, Vol. 226, No. 2-3, pp. 185~191.
- (18) Fujii, H., Matsukawa, T., Kanemaru, S., Yokoyama, H., and Itoh, J., 2001, "Characterization of Electrical Conduction in Silicon Nanowire by Scanning Maxwell-stress Microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 17, pp. 2560~2562.
- (19) Choi, Y. K., Zhu, J., Grunes, J., Bokor, J., and Somorjai, G. A., 2003, "Fabrication of Sub-10nm Silicon Nanowire Arrays by Size Reduction Lithography," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, No. 15, pp. 3340~3343.
- (20) Chang, K. M., You, K. S., Lin, J. H., and Sheu, J. T., 2004, "An Alternative Process for Silicon Nanowire Fabrication with SPL And Wet Etching System," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, No. 10, pp. G679~G682.
- (21) Juhasz, R., Elfstrom, N., and Linnros, J., 2005, "Controlled Fabrication of Silicon Nanowires by Electron Beam Lithography and Electrochemical Size Reduction," *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 2, pp. 275~280.
- (22) Hannah, D. C., Yang, J. H., Podsiadlo, P., Chan, M. K. Y., Demortiere, A., Gosztola, D. J., Prakapenka, V. B., Schatz, G. C., Kortshagen, U., and Schaller, R. D., 2012, "On the Origin of Photoluminescence in Silicon Nanocrystals: Pressure-dependent Structural and Optical Studies," *Nano Lett.*, Vol. 12, No. 8, pp. 4200~4205.
- (23) Walavalkar, S. S., Hofmann, C. E., Homyk, A. P., Henry, M. D., Atwater, H. A., and Scherer, A., 2010, "Tunable Visible and Near-IR Emission from Sub-10nm Etched Single-crystal Si Nanopillars," *Nano Lett.*, Vol. 10, No. 11, pp. 4423~4428.