

전기화학적 식각에 의한 다공성 실리콘 층에서의 기공 구조

정원영 · 김도현†

한국과학기술원 화학공학과
(1994년 11월 25일 접수, 1995년 6월 23일 채택)

Pore Structure in Porous Silicon Layer Prepared by Electrochemical Etching

Won Young Chung and Do Hyun Kim†

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon, 305-701
(Received 25 November 1994; accepted 23 June 1995)

요 약

전기화학적 방법에 의하여 제조한 다공성 실리콘층의 기공 크기 분포에 영향을 미치는 공정 조건을 찾기 위한 연구를 수행하였다. 다공성 실리콘층을 p형 실리콘 웨이퍼에 형성시켰을 경우 직경이 100 Å보다 작은 미세 기공들이 네트워크를 이루었으며 전기화학적 방법에 의하여 n형 실리콘 위에 형성한 기공을 화학식각 후처리를 함으로써 기공 직경을 1000 Å까지 증가시킬 수 있었다.

Abstract—The purpose of this study is to investigate the effect of process condition on the pore size distribution in porous silicon layer prepared by electrochemical reaction. Porous silicon layers formed on p-type silicon wafer show the network structure of fine pores of which diameters are less than 100 Å. Pore diameters increased up to about 1000 Å by subsequent chemical etching using n-type silicon wafers.

1. 서 론

다공성 실리콘(porous silicon)은 1950년대 Uhler[1]와 Turner[2]에 의해 HF 수용액에서 전해연마(electropolishing) 중 발견되어 발표되었다. 그후 광범위하게 연구되었으나 아직까지도 다공성 실리콘의 기본 생성 기구는 물론 몇몇 간단한 물성마저 논란의 대상이 되고 있다. 일반적으로 HF 수용액에서 실리콘 웨이퍼에 전류를 가할 때 전류-전압 특성 곡선을 보이는데 이 곡선은 가한 전압에 따라 세 부분의 특성 영역으로 나눌 수 있다 [3, 4]. 첫번째 영역이 다공성 실리콘이 형성되는 영역으로 전류-전압 곡선이 지수 형태를 가지는 전류밀도가 낮은 영역이다. 이에 반해 높은 전압과 전류밀도 영역

에서는 부분적인 식각에 의한 다공성 실리콘이 형성되지 않고 전체적인 식각에 의한 전해 연마가 일어난다. 이 두 영역 사이에 존재하는 전이 영역에서는 기공이 형성되나 전해연마 영역에 접근함에 따라 기공의 직경이 급격하게 증가한다.

표면에서의 실리콘의 정확한 용해 반응은 아직 확실히 밝혀지지 않았으나 Lehmann과 Gosele[5]이 제안한 Fig. 1의 반응 기구가 일반적으로 받아들여지고 있다. Fig. 1의 (a)에서 불소 이온이 정공을 채우고 전자를 전극에 주입하며 Si-H 결합을 Si-F 결합으로 치환한다. Si-F 그룹에 의해 유도된 분극에 의하여 Si-Si 결합의 전자 밀도가 낮아지고 이로 인하여 약화된 Si-Si 결합은 HF의 공격을 받고 HF와 반응하여 SiF_6^{2-} 가 형성되어

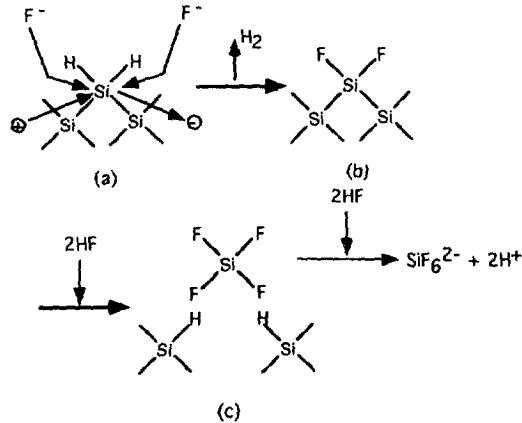


Fig. 1. Proposed dissolution mechanism of silicon electrode in HF solution[5].

수용액으로 용해된다. 이러한 반응 기구에 의하여 실리콘 표면은 계속하여 전자/정공이 교환되면서 수소화물과 불화물로 상태가 변한다.

반도체 소자에서 기억용으로 사용되는 DRAM(dynamic random access memory)이 점차 고집적화 되어감에 따라 유전용량(capacitance)이 부족하게 되어 refresh time이 짧아지고 soft error가 일어나는 등 여러 문제들이 적어서 충분히 큰 용량을 가지는 capacitor 구조가 요구되는데[6] 유전용량을 증가시키는 방법으로 PZT 등의 강유전체 물질(ferroelectric materials)을 사용하여 유전막의 유전율 비를 높이거나 표면적을 넓히는 것이 효과적인 방법이다. 표면적을 넓히는 방법으로 HSG(hemisphere grain) 실리콘이 개발되었는데 이것은 표면적을 넓히는 좋은 방법이나 HSG 실리콘의 표면적은 기존의 capacitor 구조의 면적에 비해 많아야 두배 밖에 되지 않는다[7]. 다른 방법으로는 유전물질의 표면적을 넓힐 수 있는 다공성 실리콘을 제조하여 capacitor 구조로 응용하는 것이다. 다공성 실리콘이 capacitor 구조로 사용되기 위해서는 기공이 균일한 분포를 가지고 적당한 크기(약 1000 Å)의 직경을 가져야 한다[7]. 이것을 이용하여 유전물질의 표면적을 증대시킴으로써 유전용량의 값을 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 단결정 실리콘 기관에서 일어나는 전기화학적 반응에 의하여 기공을 형성하고, 이의 관찰을 통하여 다공성 실리콘 층에서의 균일한 분포와 적당한 크기의 기공을 생성시킬 공정 변수를 얻는 것을 그 목적으로 한다. 다공성 실리콘 층은 테플론 반응기에 담긴 HF 전해질 수용액에서 실리콘 기판을 양극반응(anodization)에 의하여 제조하였다. 또 기공의 크기를 조절하기 위하여 양극반응으로 제조한 다공성 실리콘

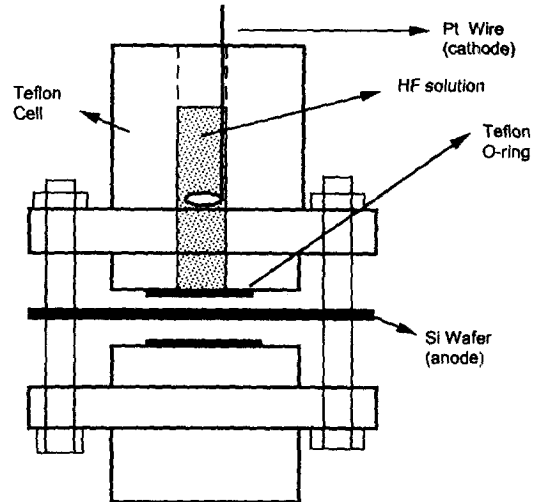


Fig. 2. Electrochemical reactor made of Teflon.

층에 후처리로 화학식각을 시도하였다. 이렇게 제조된 다공성 실리콘의 표면 및 단면의 형태를 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하고 다공성 실리콘의 물성도 측정하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 웨이퍼는 p형과 n형 실리콘 웨이퍼 두가지로 p형 실리콘(벽키소재)은 붕소가 도핑된 4 inch(100) 웨이퍼로 비저항이 10-20 Ω·cm이며 n형 실리콘(MEMC)은 인이 도핑되어 있는 웨이퍼로 역시 4 inch(100)에 비저항이 10-20 Ω·cm이다. 이 4 inch 웨이퍼를 4등분하여 사용하며 실리콘과 금속의 오염 접촉을 위하여 n형과 p형 실리콘 웨이퍼 모두 뒷면에 알루미늄을 증착시키고 450°C에서 annealing을 하였다.

실험장치는 Fig. 2와 같이 구성되며 반응기는 테플론으로 만들었고 o-ring의 재질도 테플론이다. 반응 용액은 48 wt% HF 용액(Korea Zinc Co. Ltd)과 99.9% 에탄올(C₂H₅OH, Hayman Limited)을 원하는 비율로 혼합하여 사용하였다. 에탄올은 HF의 농도를 묽게 하는 한편 반응도중 발생하는 수소 기포의 크기를 줄여 균일한 다공성 실리콘을 형성하는 데에 도움이 된다[8, 9]. 실리콘 기판을 양극으로 하고 백금선을 음극으로 사용하며 안정된 전압과 전류를 공급하기 위해 Potentiostat/Galvanostat(Hokuto Denko Ltd., HA-301)을 사용하였다. 반응기에서 실리콘 표면이 전해질 용액에 노출되는 부분의 면적은 4.13 cm²이다. 양극반응 후 기공 크기를 조절하기 위한 후처리로 HNO₃(60-62%, Junsei Chemical Co.,

Ltd)과 HF와 물의 혼합용액에서 화학식각을 행하였다.

다공성 실리콘층은 전해질 용액에서 n형 혹은 p형 실리콘 웨이퍼 위에 양극 반응에 의해 제조하였다. HF와 에탄올의 부피비가 1:1, 2:1, 3:1의 혼합용액과 순수한 HF용액을 전해질 용액으로 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat을 이용하여 40 mA, 120 mA, 200 mA와 400 mA의 전류를 공급하고 양극 반응 시간은 2분, 3분, 4분, 5분으로 하여 다공성 실리콘을 제조하였다. 사용한 실리콘 웨이퍼 중 n형 실리콘의 경우 빛의 유무에 따라 다공성 실리콘의 형성이 많은 영향을 받기 때문에[8] 빛을 차단하여 어두운 곳에서 실험을 수행하였다. 제조된 다공성 실리콘의 기공 크기를 조절하기 위한 후처리과정으로 화학 식각을 사용하였다. HNO₃와 HF와 물을 2:1:7, 1:2:7, 1:1:8 및 3:1:6 등의 비율로 혼합한 식각용액에서 식각시간을 변화시키면서 식각실험을 하였다. 또 HF만으로 화학식각을 장시간 수행하기도 하였다.

양극반응 후 화학식각을 하지 않은 시편과 화학식각을 수행한 시편들 모두를 적당한 크기(대략 0.5 cm×0.2 cm)로 절단하여 주사전자현미경(Philips)으로 기공의 구조를 관찰하고 이 SEM 사진으로 다공성 실리콘 층의 두께, 기공의 크기 및 기공 간 거리를 측정하였다.

3. 실험결과

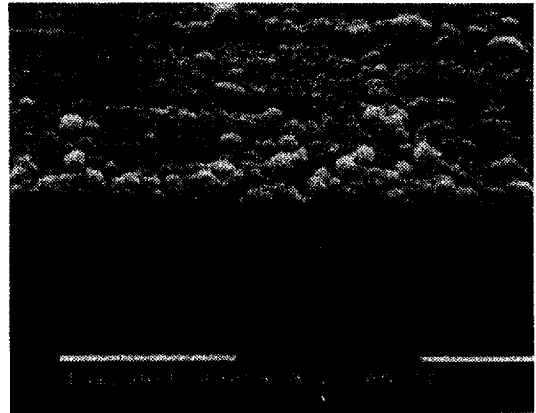
3-1. 양극반응 후 p형 다공성 실리콘의 미세구조

실험에 사용된 p형 실리콘 웨이퍼의 비저항(resistivity)은 sono gauge로 측정하여 20 Ω·cm을 알 수 있었다. 이 p형 실리콘 웨이퍼 위에서 양극반응에 의해 제조된 다공성 실리콘 층의 색은 연초록색에서 진한 초록색까지 다양하게 나타나고 있다. 이 실리콘 층을 SEM 사진을 촬영하여 미세구조를 관찰하면 일반적으로 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 표면에서부터 미세 기공들이 형성된 것을 알 수 있다. Fig. 3(a)는 웨이퍼 표면이며 Fig. 3(b)의 상부는 웨이퍼 표면, 하부는 웨이퍼 단면이다. 표면 사진에서는 Fig. 3(b)에서 보이는 기공들이 연결된 것이 crack이 나 있는 것처럼 보이고 있다. 이들 사진에서 보면 기공의 크기가 대략 100 Å보다 큰 기공들이 보이지 않으며, 작은 기공들이 서로 연결되어 망상구조를 이루고 있다.

먼저 p형 실리콘을 기판으로 하여 HF:ethanol을 3:1(부피비, 48 wt%HF)로 혼합한 용액에서 전류를 40 mA, 120 mA, 200 mA, 400 mA로 변화시키면서 4분간의 양극반응으로 다공성 실리콘 층을 제조하였다. Fig. 4는 이 때 제조된 다공성 실리콘 시편 네 개의 단면을 촬영한 것인데 모두 약간 거칠기는 하지만 상당히 균일한 깊



(a)



(b)

Fig. 3. SEM pictures of p-type porous silicon layers; (a) overview(HF: ethanol= 1:1, I=40 mA), (b) overview/cross section(only HF, I=400 mA).

이로 다공성 실리콘 층이 형성되었으며 다공성 실리콘 층의 기공 구조는 거의 비슷한 구조를 가지는 것으로 나타났다. 그림에서 B는 다공성 실리콘 층의 경계를 나타낸다. Fig. 5는 생성된 다공성 실리콘의 두께를 전류 밀도 변화에 따라 나타낸 것인데 전류밀도가 증가함에 따라 다공성 층의 두께도 선형적으로 증가함을 보여준다.

또 1:1(48 wt% HF:ethanol)농도에서 전류를 40 mA로 공급하면서 양극반응 시간을 바꿔가면서 다공성 실리콘을 형성시켰다. 형성된 다공성 실리콘 층의 두께도 시간에 따라 거의 비례해서 증가하는 것을 Fig. 6에서 알 수 있다. 그러나 이 그래프를 직선으로 연장하면 y절편이 0이 아니라 음의 값을 나타내고 있다. 이것은 반응 초기에는 거의 균일한 표면에 전기장 세기와 전

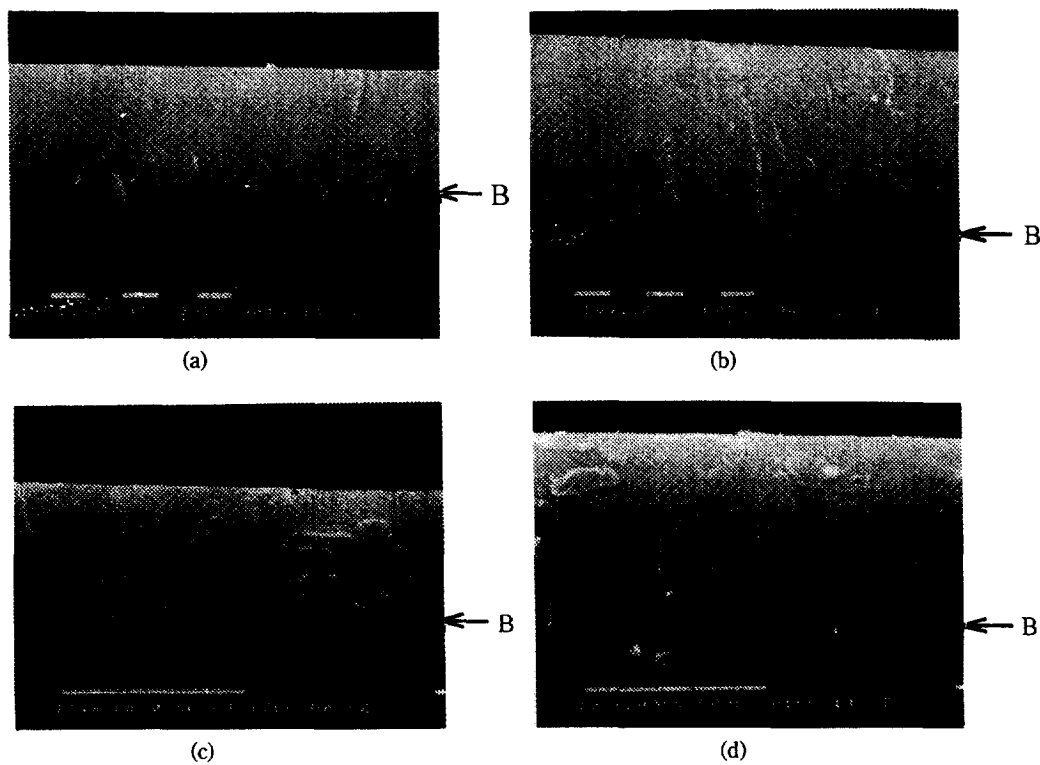


Fig. 4. SEM pictures of p-type porous silicon layers in a solution of HF: ethanol=3:1. Currents are (a) 40 mA, (b) 120 mA, (c) 200 mA, (d) 400 mA.

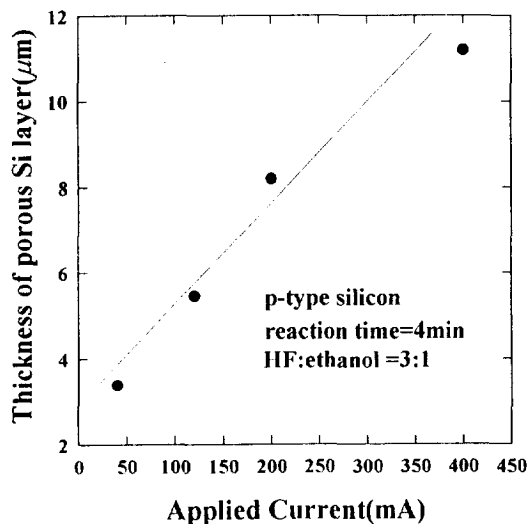


Fig. 5. Thickness of p-type porous silicon layer vs. applied current.

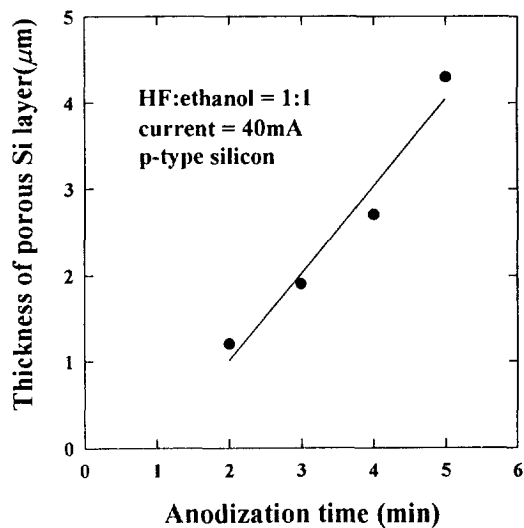


Fig. 6. Thickness of p-type porous silicon layer vs. anodization time.

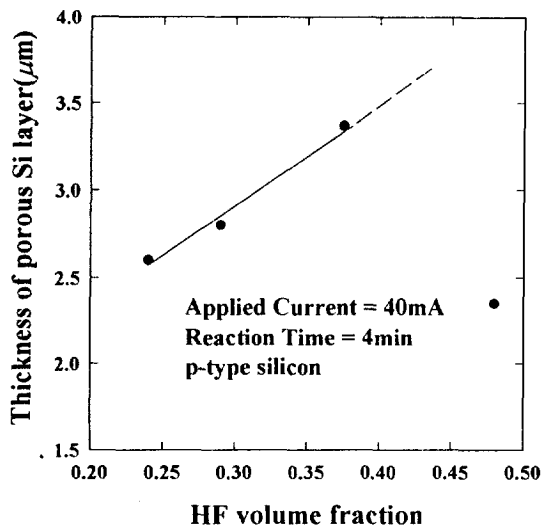


Fig. 7. Thickness of p-type porous silicon layer vs. HF concentration.

류밀도가 균일하게 분포함으로 인하여 표면 전체에서 실리콘의 용해가 일어나기 때문이다. 반응이 진행됨에

따라 표면의 결함이나 dopant 분포의 불균일성에 의하여 표면에 전기장의 세기와 전류 밀도의 분포가 불균일하게 되고 그 차이로 인하여 부분적인 용해 즉 기공이 생성하기 시작한다. 전류 밀도는 곡률 반경이 작은 부분이 큰 부분에 비해 상당히 크게 나타난다[4]. 따라서 일단 기공이 형성되기 시작하면 전류 밀도는 거의 기공 끝으로 모이게 되어 어느 정도 반응 시간이 경과한 이후에는 표면에서의 실리콘 용해는 일어나지 않고 다공성 실리콘 층 만이 깊이 방향으로 계속 증가하게 된다. 이때문에 y절편 값의 절대값(약 1 μm)은 표면에서 용해된 실리콘의 두께라 생각된다.

공급전류를 40 mA로 고정하고 HF와 에틸알콜의 부피비를 달리한 혼합용액에서 4분 동안 양극반응을 시켜 제조한 다공성 실리콘 층의 두께를 HF농도에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 이 그래프에서 보면 에틸알콜을 첨가한 경우에 HF의 농도가 증가함에 따라 다공성 실리콘 층의 성장속도가 증가함을 알 수 있는데 전혀 에틸알콜을 첨가하지 않은 경우 즉 48% HF 수용액에서 생성된 다공성 실리콘 층의 두께는 다른 시편에 비해 얇다. 양극반응은 HF와 에틸알콜의 혼합용액에서 이루어지는데 에틸알콜을 첨가하는 이유는 농도를 조절하기 위해서

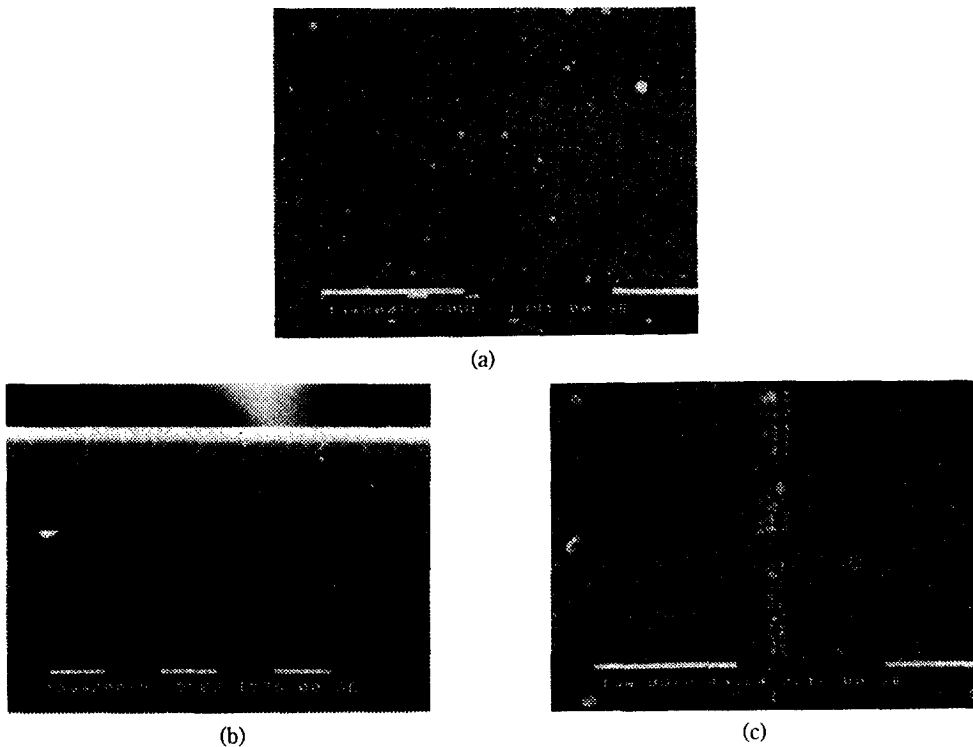
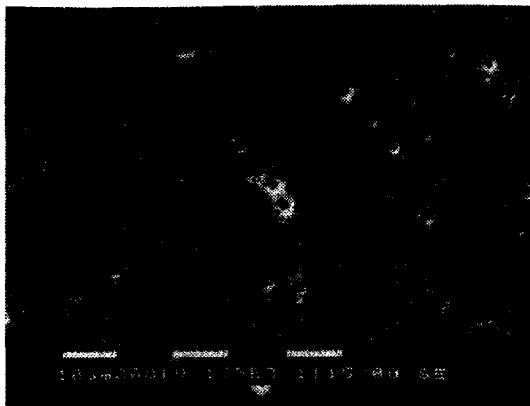
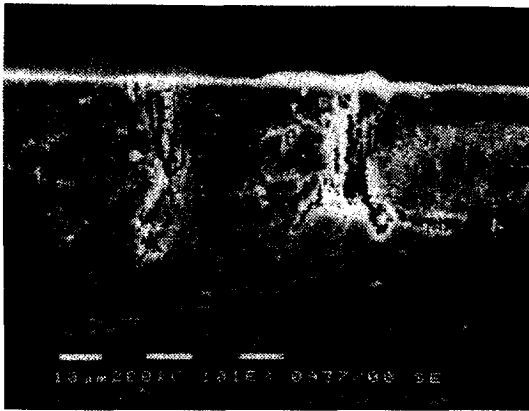


Fig. 8. SEM pictures of n-type porous silicon layers in a solution of HF : ethanol = 1 : 1 with $I = 80$ mA; (a) overview, (b) cross section(low magnification), (c) cross section(high magnification).



(a)



(b)

Fig. 9. SEM pictures of n-type porous silicon samples in a solution of HF : ethanol = 1 : 1 with $I = 120$ mA; (a) overview, (b) cross section.

뿐만이 아니라 반응 중에 발생하는 수소 기체의 기포 크기를 에틸알콜이 작게 해주기 때문이기도 하다[9]. 수소 기체가 미세 기공의 사이에 존재하게 되면 반응물과 생성물의 물질 전달을 방해하여 기공 끝 외에 기공 벽에서 반응이 많이 일어나게 되어 다공성 실리콘 층이 깊이 방향으로 성장하는 것을 방해한다. 또 실리콘은 소수성이어서 물은 실리콘 표면에 잘 퍼지지 않으나 에틸알콜은 훨씬 더 실리콘 표면에 잘 퍼지기 때문에 발생한 수소 기체를 기공에서 분리시킬 뿐 아니라 그 크기를 작게 만들기 때문에 수소기체를 기공에서 잘 빠져 나가게 해준다. 이런 이유 때문에 에틸알콜을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해서 다공성 실리콘 층의 성장속도가 더 빠르다.

3-2. 양극반응 후 n형 다공성 실리콘의 미세구조

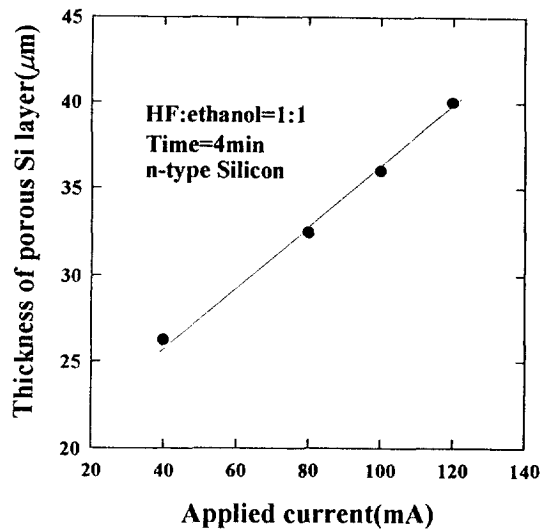


Fig. 10. Thickness of n-type porous silicon layer vs. applied current.

다음으로 n형 실리콘 웨이퍼 위에 다공성 층을 형성시켰는데 사용한 실리콘 웨이퍼는 sono gauge로 비저항을 측정한 결과 $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 나타내었으며 다공성 실리콘의 색깔은 옅은 초록색이었다.

먼저 HF : ethanol의 비가 1 : 1인 용액에서 전류가 80 mA일 경우 형성된 다공성 실리콘 층의 단면과 표면의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 표면에는 p형 실리콘에서와 마찬가지로 미세 기공들만 형성되었으나 단면 사진을 보면 표면에서 수 μm 부터는 상당히 큰 기공들이 형성된 것이 관찰된다. 이런 기공의 형태는 80 mA와 100 mA의 전류에서 비슷하고 다공성 실리콘 층의 두께만 전류에 따라 증가하는 경향을 보여준다. 이 때 생성된 큰 기공들의 직경은 $500\text{--}700 \text{ \AA}$ 정도이며, 기공 간의 거리는 $2\text{--}4 \mu\text{m}$ 정도로 상당히 큰 거리를 두고 실리콘 웨이퍼 면에 수직방향으로 평행하게 성장하였다.

그러나 공급 전류가 120 mA인 경우는 낮은 전류에서 생성된 다공성 실리콘의 형태와 많은 차이를 보인다. 이 때는 기공의 분포가 다른 경향을 보여 Fig. 9에서와 같이 표면에 미세 기공부터 $1 \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 큰 기공까지 형성된 것이 관찰된다. 단면 사진에서도 큰 기공들끼리 여러 군을 이루고 있는 것이 보이며 사이에는 500 \AA 정도되는 비교적 작은 기공들이 형성되어 있다. 매우 불균일한 미세구조를 보이며 다공성 실리콘 형성 영역에서 전이영역으로 가는 단계로 생각된다.

전류의 변화에 따른 다공성 실리콘 층의 두께를 Fig. 10에 나타내었다. 앞에서의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용한 경우와 마찬가지로 전류의 증가에 따라 증가하는 추세를

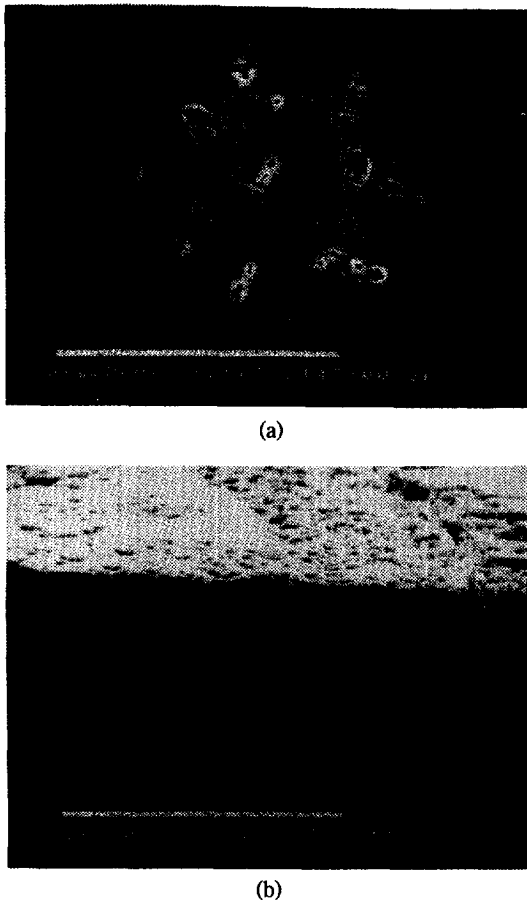


Fig. 11. SEM pictures of n-type porous silicon layers in a solution of HF : Ethanol = 2 : 1 with $I = 80$ mA; (a) overview, (b) cross section.

보이나 성장속도가 p형에 비하여 매우 빠른 것으로 나타났다. 성장속도가 p형에서는 $0.75\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 정도이었으나 n형에서는 $6\text{--}9\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 정도였다. 즉, n형 실리콘에서 다공성 실리콘 층의 성장속도가 p형 실리콘에서의 성장속도에 비해 5배 정도 빠른 것으로 나타났다. n형 실리콘은 n^- 형, p형, p^+ 형 실리콘들과 달리 생성 기구가 tunneling mechanism으로 설명되며, 공급전압의 대부분이 고갈층에 걸리는 것으로 보고되고 있다[10]. 이런 차이점으로 인하여 다공성 실리콘 층의 성장속도가 차이가 나는 것으로 생각된다.

HF : ethanol의 비를 달리한 용액들에서 80 mA의 전류를 일정하게 공급하고 4분 동안 실험을 행하였다. HF : ethanol의 부피비가 1 : 1인 용액(용액 A)에서의 다공성 실리콘 층의 구조는 Fig. 8에 이미 보였으며 HF : ethanol의 비가 2 : 1인 혼합용액(용액 B)에서 형성된

다공성 실리콘 층의 표면과 단면 구조는 Fig. 11에 나타내었다. 비가 3 : 1인 혼합용액(용액 C)과 HF 순수 용액(용액 D)에서 생성된 다공성 실리콘 층도 2 : 1 혼합용액에서와 비슷한 형태를 가진다. 용액 B-D에서 제조된 다공성 실리콘의 경우에는 표면 전체에서 기공이 형성되지 않고 여러 곳에 부분적으로 기공이 원형의 군을 이루어 형성되었으며 표면에 기공이 관찰되는 곳에서만 단면에서도 기공이 보이고 있다. 이 다공성 실리콘의 표면은 육안으로 볼 때도 원래의 실리콘 기판 색깔과 별 다른 차이가 없으나 부분적으로 하얀 반점이 보이며 이 부분이 기공이 형성된 부분이다.

기공의 크기는 용액 A에서 제조된 것이 $500\text{--}700\text{ }\text{\AA}$ 정도인 것에 비해 용액 B-D에서 제조된 기공은 20배에 달하는 $1\text{ }\mu\text{m}$ 정도의 크기를 가진다. 기공 간의 거리는 다른 농도에서와 마찬가지로 $2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ 정도이다. 그러나 기공의 벽은 큰 기공의 경우 매우 거칠게 보인다. 용액 B-D에서 80 mA의 공급 전류에서 형성된 기공의 크기가 상당히 크고, 부분적으로 기공이 형성된 것으로 보아 전이영역에 속하는 것으로 생각된다. 큰 기공들의 표면 사진에서 보듯이 기공의 형태가 원형이 아니라 사각형이며 이것은 결정 방향에 따라 반응성이 차이가 있기 때문이다[11].

3-3. 화학 식각 후 다공성 실리콘의 기공 구조

고집적 반도체 소자에서 capacitor 구조로 응용 가능한 다공성 실리콘의 기공 크기는 $1000\text{ }\text{\AA}$ 정도가 알맞다[7]. 그러나 n형 실리콘에서 형성된 다공성 실리콘의 기공은 1 : 1 혼합 용액에서 공급 전류가 40 mA, 80 mA, 100 mA인 경우, $500\text{--}700\text{ }\text{\AA}$ 의 크기를 가진다. 그래서 등방적인 화학식각을 통해서 그 크기를 넓힐 수 있을 것으로 기대되어 후처리로 양극반응으로 생성된 다공성 실리콘에 화학식각을 행하였다.

용액 A에서 공급 전류 80 mA로 제조된 다공성 실리콘을 HF(48 wt%) : HNO_3 (60 wt%) : H_2O 의 부피비가 2 : 1 : 7인 혼합용액에서 3초, 5초, 10초, 20초, 40초 동안 화학식각을 하였다. 화학식각의 용량을 보기 위하여 Fig. 12의 (a)와 (b)에 화학식각을 하지 않은 경우와 화학식각을 3초간 수행한 다공성 실리콘의 기공의 SEM 사진을 보였다. 이 사진을 통해 보면 식각 시간이 3초인 경우는 기공의 크기가 거의 차이가 없다. 또 식각 시간이 5초와 10초인 경우도 3초 동안 식각을 한 경우와 마찬가지로 화학식각의 영향을 볼 수 없었다. 화학식각의 반응시간을 연장하여 20초와 40초 동안 화학식각을 한 경우의 다공성 실리콘의 기공을 Fig. 12의 (c)와 (d)에 나타냈는데, 20초 동안 식각을 한 경우는 기공의 크기가 약 $850\text{ }\text{\AA}$ 정도이고 40초 동안 화학식각을 한 것은 거의

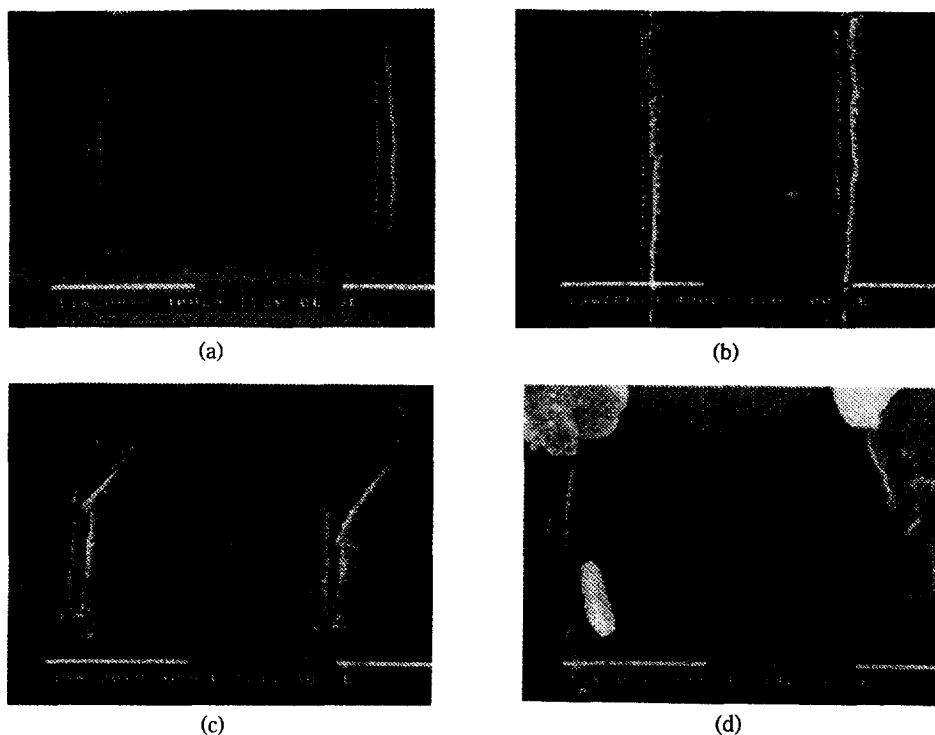


Fig. 12. Pore structure of porous silicon after chemical etching in a solution of $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=2:1:7$; (a) no chemical etching, (b) chemical etching for 3 seconds, (c) chemical etching for 20 seconds, (d) chemical etching for 40 seconds.

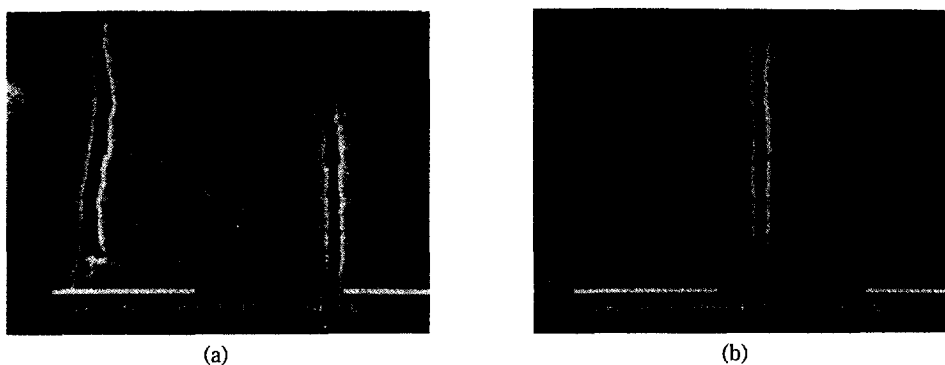


Fig. 13. Pore structure of porous silicon layer after chemical etching for 5 seconds in a solution of (a) $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:8$, and (b) $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=3:1:6$.

1000 Å에 가까운 원하는 크기의 기공을 가진 다공성 실리콘을 얻을 수 있었다.

또 같은 조건에서 실험한 시편을 가지고 화학식각용액을 HF와 HNO_3 와 H_2O 의 혼합비를 1:1:8과 3:1:6으로 HF의 농도를 변화시켜가면서 5초 동안 화학식각을 하였다. 그 결과로 만들어진 다공성 실리콘의 단면 SEM

사진은 Fig. 13의 (a), (b)와 같이 나타났다. 여기서 HF의 농도가 높은 경우에는 2:1:7의 혼합용액에서와 마찬가지로 5초 동안의 식각으로 변화를 알 수 없었으나 HF의 농도가 낮은 경우 즉 1:1:8인 경우는 850 Å 정도의 크기를 가지는 기공이 생성되었다. 이것은 HF 농도가 낮은 경우 등방성 식각이 일어나고 HF 농도가

높은 경우 이방성 식각이 일어나기 때문이다[12]. 따라서, 후처리에서는 HF 농도를 낮추어 등방성 식각을 유도하는 것이 바람직하다.

Capacitor의 구조로 응용가능한 다공성 실리콘의 표면적은 다공성 실리콘에 유전막을 증착시키므로 비교적 큰 기공들의 표면적이 유효면적이 된다. 기공의 크기가 직경 1000 \AA 이며 기공간 거리가 $2 \mu\text{m}$ 의 균일한 기공 분포로 가정하고 기공의 깊이가 $5 \mu\text{m}$ 일 때 다공성 실리콘의 표면적은 평평한 실리콘에 비해 약 1.4배 정도로 증가한다. Capacitor로 사용되기 위하여는 기공의 깊이가 $5 \mu\text{m}$ 보다 작아야 하므로 더 넓은 표면적 증대를 위해서는 기공간의 거리를 줄이는 반응 조건을 찾아야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 표면적을 넓히기 위하여 다공성 실리콘을 p형과 n형 실리콘웨이퍼 위에 전기화학적 방법과 화학식각을 통하여 제조하여 기공 형태와 기공 성장에 미치는 공정 조건을 고찰하고자 하였다. 이를 위하여 수행한 본 실험의 결과에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

다공성 실리콘 층을 p형 실리콘 웨이퍼($r_{sp}=20 \Omega \cdot \text{cm}$) 위에 형성하였을 때 100 \AA 이하의 미세 기공이 형성되고 기공들이 불규칙하게 연결되어 망상 구조를 이루었다. 다공성 실리콘 층의 생성속도는 공급전류에 따라 증가하고 에탄올은 다공성 실리콘 층의 생성을 촉진하는 역할을 하였다.

다공성 실리콘 층의 생성속도는 p형 실리콘에 비해 n형 실리콘 웨이퍼($r_{sp}=20 \Omega \cdot \text{cm}$)를 사용하였을 때 훨씬 높았다. HF : 에탄올의 혼합 부피비가 1 : 1인 용액에서 100 mA 이하의 전류를 공급했을 때, n형 실리콘의 경우, 직경이 $500\text{--}700 \text{ \AA}$ 정도되는 비교적 큰 기공들이 기공간 거리 $2\text{--}4 \mu\text{m}$ 정도의 거리를 두고 비교적 균일하게 형성되었다. 또 HF : 에탄올의 비가 1 : 1인 용액에서는 120 mA 의 공급전류에서 그 비가 2 : 1 이상인 용액에서는 80 mA 의 공급전류에서 기공이 미세 기공부터 $1 \mu\text{m}$ 에 달하는 큰 기공들이 부분적으로 불규칙하게 형성되었다.

전기화학적 방법에 의하여 n형 실리콘에 형성된 $500\text{--}700 \text{ \AA}$ 정도 크기의 기공을 가지는 다공성 실리콘 층을

적당한 비율의 HF와 질산 및 물의 혼합 식각용액에서 화학식각을 하여 필요한 크기(1000 \AA)의 기공을 갖는 다공성 실리콘을 얻을 수 있었으며, 유전체의 표면적을 증대시킬 수 있는 다공성 실리콘을 제조할 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 다공성 실리콘으로 표면적을 어느 정도 증대시킬 수 있었으나, 더 이상의 증대를 위하여는 기공간의 거리를 줄이는 반응조건을 찾아야 한다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 : 941-1100-036-2)에 의한 것으로 한국과학재단에 감사드리며, 본 연구를 위하여 테플론 반응기를 제공한 한국전자통신연구소의 박경호 박사께 감사드립니다.

참고문헌

1. Uhler, A.: *Bell Syst. Tech. J.*, **35**, 333(1956).
2. Turner, D. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 402(1958).
3. Zhang, X. G., Collins, S. D. and Smith, R. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1561(1989).
4. Zhang, X. G.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3750(1991).
5. Lehmann, V. and Gosele, U.: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 586(1991).
6. Wolf, S.: "Silicon Processing for the VLSI Era", vol. 2: Process Integration, Lattice Press, Sunset Beach, CA(1990).
7. Watanabe, H., Honma, I., Ohnishi, S. and Kitajima, H.: "Symposium on VLSI Technology", p. 17, Japan Soc. Appl. Phys. and IEEE Electron Dev. Soc., May 1993.
8. Smith, R. L. and Collins, S. D.: *J. Appl. Phys.*, **71**, R1(1992).
9. Bomchil, G., Herino, R., Barla, K. and Pfister, J. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1611(1983).
10. Searson, P. C., Macaulay, J. M. and Prokes, S. M.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3373(1992).
11. Chuang, S.-F., Collins, S. D. and Smith, R. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 675(1989).
12. Sze, S. M.: "VLSI Technology", 2nd ed., McGraw-Hill, New York(1988).