

HF-산화제-H₂O 수용액에서 Si 식각반응의 속도론적 연구

서영훈 · 김선중 · 김광철* · 오재완 · 남기석† · 김기주 · 이형재*

전북대학교 공과대학 화학공학부

*전북대학교 반도체과학기술학과, 반도체 물성 연구소

(1996년 11월 27일 접수, 1997년 6월 10일 채택)

A Study on Kinetics of Silicon Etching Reaction in HF-Oxidizing Agents-H₂O Solutions

Young Hun Seo, Seon Jung Kim, Kwang Cheol Kim*, Jae Wan Oh,
Kee Suk Nahm†, Ki Ju Kim and Hyung Jee Lee*

School of Chemical Engineering and Technology,

*Department of Semiconductor Science and Technology,

and Semiconductor Physics Research Center, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received 27 November 1996; accepted 10 June 1997)

요 약

Si의 식각반응을 HF-산화제-H₂O 혼합용액에서 HF 농도, 산화제 농도, 교반속도 및 식각온도 등 여러 가지 실험변수를 변화시키면서 연구하였다. 산화제의 농도에 따른 식각반응속도를 조사한 결과 KIO₃, K₂Cr₂O₇의 경우는 농도가 증가함에 따라서 식각속도가 증가하였으나, KBrO₃의 경우는 농도가 증가함에 따라서 식각속도가 증가하다가 어느 농도 이상부터는 식각된 표면에 K₂SiF₆가 성장하여 식각속도가 감소함을 알 수 있었다. 낮은 HF 농도에서는 식각속도가 낮게 일정히 유지되고, 높은 HF 농도에서는 식각속도가 갑자기 증가하는 것을 알 수가 있었다. 이로부터 HF가 식각반응동안 형성된 K₂SiF₆의 제거뿐만 아니라 Si표면에 정공(hole)의 생성속도 증가에도 영향을 미침을 확인할 수 있었다. Si식각반응의 율속단계는 Si표면에 생성되는 정공의 생성속도였으며, 식각반응속도식은 $E_a - E_{obs}$, 산화제와 HF의 농도 및 반응온도의 함수로 표시할 수 있었으며, 각 식각용액에 대해 실험적으로 결정할 수 있었다.

Abstract—The reaction kinetics of silicon etching in HF-oxidizing agent-H₂O solutions has been investigated experimentally. The etch rates were examined varying HF and oxidizing agent concentrations, agitation speed, and etching temperature. The etch rates increased with increasing the concentration of oxidizing agent. In a KBrO₃-12 M HF-H₂O solution, however, the rates increased to a maximum at 0.05 M KBrO₃, and then decreased as the KBrO₃ concentration increased. A K₂SiF₆ layer was found to be deposited on the silicon surface at high KBrO₃ concentrations. HF played an important role for accelerating the formation rate of holes at the silicon surface and for the removal rate of K₂SiF₆ formed on the wafer surface during the reaction. At low HF concentrations, the etch rate increased slightly since the formation rate of holes was very slow. Under the condition of sufficiently high HF concentrations, the higher was the energy difference between the valence band of Si and the solution potential of etchant, the lower was the activation energy and thus faster was the etch rate of Si. The rate limiting step of the silicon etching reaction was proved to be the formation of holes at the surface. The rate law of the silicon etching reaction was determined experimentally.

Key words: Silicon Wafer, Wet Etching, Solution Potential, Reaction Kinetics, K₂SiF₆

1. 서 론

반도체 물질을 사용하여 집적회로(integrated circuit; IC)를 제작하는 공정은 여러 가지 복잡한 단계를 거쳐서 이루어진다[1, 2]. 이들 복잡한 공정단계 중에서 식각공정(etching process)은 반도체 웨이퍼(wafer)에 요하는 회로를 특정 식각제를 이용하여 화학 및 물리적인 방법으로 정확히 복제하는 단계로서 마이크로이하(submicron)의 선

폭을 요하는 현재의 정밀전자소자(microelectronic devices)의 제조기술에서는 매우 중요한 기술이다[3-5].

특히 습식식각(wet etching)법은 특정 반도체의 식각에 사용되는 식각제의 종류와 조성비에 따라 식각속도, 선택도, 식각각도 및 하한절단의 정도를 크게 변화시킬 수 있어서 식각제를 어떻게 선택하느냐에 따라 요하는 식각각도의 조절이 가능하며, 웨이퍼나 박막의 표면에 손상이 없는(damage-free) 깨끗한(flat)표면을 얻는 polishing

공정에서도 매우 중요하게 이용된다[6, 7].

이러한 이유 때문에 과거 수년동안 각 반도체의 식각제가 다양하게 개발되어 왔으며, 현재까지 알려진 가장 일반적인 식각제만 해도 반도체의 종류와 식각목적에 따라 다양하게 알려져 있다[8, 9]. 그러나 이러한 식각제는 주로 현장의 경험에만 근거하여 개발되어 왔으며, 학문적인 연구도 다만 식각제에 따른 반도체의 식각속도, 선택도 및 식각형태(morphology) 등이 실험적으로 조사되었을 뿐, 식각제가 식각속도나 표면현상에 어떻게 영향을 미치는지 그 식각반응기구가 아직 잘 연구되어 있지 못한 실정이다[10-12].

반도체의 습식식각반응기구는 Robbin 등[13]이 HF-HNO₃-H₂O 혼합용액에서 Si의 식각기구를 연구한 이래 최근에는 Decker 등[14]과 Kelly 등[15]이 전위전극을 이용하여 몇 가지 식각용액의 전위를 변화시키면서 GaAs의 식각반응기구를 연구하여 식각용액으로부터 반도체로 정공이 유입됨으로서 식각반응이 일어난다고 보고하였으며, Gerisher와 Mindt[16]는 반도체 재료의 식각반응기구를 연구하여 식각반응은 산화-환원 2단계를 통하여 일어난다고 보고하였다. 한편 Ven 등[17, 18]은 CrO₃-HF 혼합용액에서 GaAs를 전기화학적으로 식각반응시켜 GaAs의 표면에 생성되는 Cr(VI)착화합물 막의 환원반응이 식각반응에 매우 중요한 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 이들은 이 결과를 Si의 식각반응에 적용하여 동일한 결과를 얻었다고 보고하였다. 이외에도 Seidel 등[19]은 ethylenediamine계 식각제를 이용하여 이방성식각의 반응기구를 제안하였으며, Eddowes[20]는 실험조건에 따라 식각반응기구가 변한다고 보고하였다.

그러나 이들은 특정 식각용액과 반도체간의 반응기구를 전기화학적 반응을 통하여 정성적으로 연구하고 있으나 모든 식각용액에 대해 정량적으로 해석할 수 있는 식각기구를 제시하지는 못하고 있는 실정이다. 이는 반도체의 습식식각이 일종의 액-고 불균일계 반응(liquid-solid heterogeneous reaction)이어서 식각반응이 화학 및 물리적인 현상의 복잡한 단계를 거쳐서 완결되기 때문이다.

이에 본 연구실에서는 KBrO₃-HF-H₂O[21], K₂Cr₂O₇-HF-H₂O[22]와 KMnO₄-HF-H₂O[23] 등의 식각제를 이용하여 식각특성(식각속도, 식각각도, 하한절단 및 표면상태)을 발표한 바 있다. 본 연구에서는 이러한 식각제에서 식각기구를 체계적으로 연구하기 위해 식각특성 중 식각속도와 식각제간의 관계를 정성 및 정량적으로 설명하고자 하는 한편, 식각표면, 절단면의 형태 및 화학조성을 분석하여 식각반응기구를 제안하고자 하였다. 또한 식각속도데이터를 해석하여 식각반응의 반응속도상수, 활성화 에너지 및 반응차수를 결정하는 한편 식각속도식을 결정하여 Si의 식각반응 설계의 기초자료로 이용할 수 있도록 하였다.

2. 실험

실험에 사용한 반도체는 phosphorus가 혼입(doping)된 n-Si(100)과 boron이 혼입된 p-Si(100)을 사용하였으며, 이때 각각의 전송자 농도는 $5.9-7.1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, $1.2-2.3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 이었다. 반응에는 약 10 mm × 10 mm의 정사각형으로 절단된 Si시편을 사용하였으며, 식각용액은 각 식각용액의 조성에 해당하는 HF 20 ml와 산화제 20 ml를 혼합하여 제조한 HF-산화제-H₂O 혼합용액을 사용하였다. 이때 산화제로는 I₂, FeCl₃, Br₂, KIO₃, K₂Cr₂O₇ 및 KBrO₃를 사용하였고, 실험에 사용한 모든 화학시약은 반도체용 특수시약이었으며, 용액의 제조에 이용한 물은 탈염수였다. 식각반응기는 HF와 반응하지 않는 polyethylene반응기로서, 반경이 30 mmΦ이고 높이가 85 mm인 원주형이었다. 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기를 항온수조에 침강하였으며, Magon온도조절기를 이용하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이내로 일정히 유지하였다.

반응 전처리로 시료를 상온에서 아세톤에 1시간 동안 침적시켜 시료표면에 흡착된 유기불순물을 제거한 후 대기 중에서 Si 표면에 생성된 산화막(native oxide film)을 제거하기 위해 48% HF에 1분 동안 담그고 나서 탈염수로 세척하여 고순도 N₂기류하에서 건조하였다. 이렇게 전처리과정을 거친 시료는 감광막으로 polyethylene 필름을 이용하여 시료표면에 요하는 형상을 만들어 반응기 중앙부에 접착하여 고정시킨 후 반응기를 반응온도로 일정히 유지되는 항온수조에 넣고 HF와 산화제를 각각 20 ml씩 반응기에 넣고 교반시키면서 30분 동안 반응시켰다. 반응속도는 반응 전후의 시료 무게를 10⁻⁸ g까지 측정이 가능한 전자식미량천칭(electronic microbalance; Mettler M3)으로 무게를 측정하여 반응시간과 반응 중 노출된 시료의 면적 그리고 Si의 밀도로 나누어 계산하였다.

식각반응 후의 실리콘 표면형상과 식각각도를 조사하기 위해 전자주사현미경(scanning electron microscopy; SEM)분석을 하였으며, 식각반응 후 Si 표면에 생성된 성분을 조사하기 위해 Auger 분광법(auger electron spectroscopy; AES)을 이용하였다. 또한 표면에 생성된 성분의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer; XRD)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 논의

3-1. 교반속도와 반응시간의 영향

습식식각반응은 식각용액에 반도체를 담그어 반응하는 일종의 액체와 고체가 공존하는 불균일 반응(heterogeneous reaction)으로서 이러한 불균일 습식식각반응은 식각용액 중에서 반응물의 고체표면으

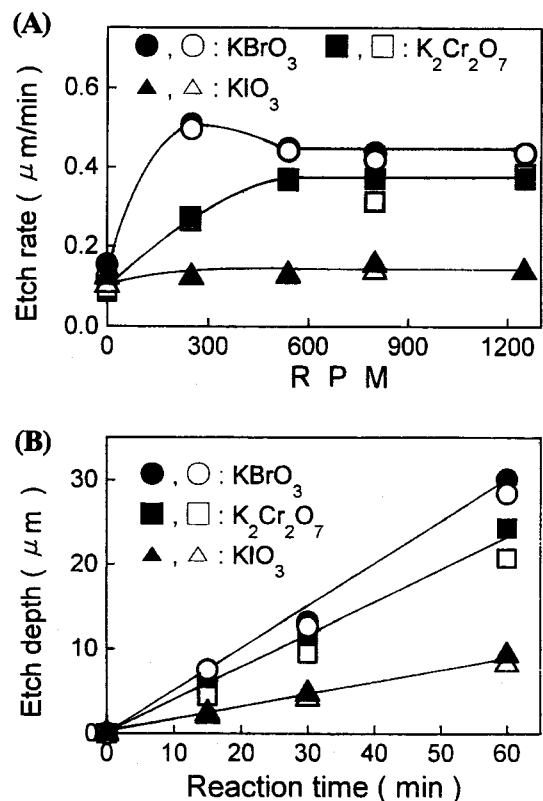


Fig. 1. (A) Etch rate vs. RPM and (B) Etch depth vs. reaction time in 12 M HF-0.05 M oxidizing agent-H₂O solutions at 293 K and 800 RPM.

●: KBrO₃(p-Si), ○: KBrO₃(n-Si), ■: K₂Cr₂O₇(p-Si), □: K₂Cr₂O₇(n-Si), ▲: KIO₃(p-Si), △: KIO₃(n-Si).

로의 전달 및 흡착과 같은 물리적인 전달현상과 반응물과 고체표면의 화학반응에 의하여 완결되는데 이 때문에 반응속도는 반응시간과 용액의 교반속도(RPM)에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

식각용액의 교반속도가 식각속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 293 K와 0.05 M 산화제-12 M HF-H₂O 조성의 식각용액에서 p-, n-Si(100)을 교반속도 0 RPM에서 1,250 RPM까지 변화시키면서 식각반응속도를 구하여 Fig. 1(a)에 도시하였다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 식각반응속도는 교반속도에 크게 영향을 받는데, 교반속도가 증가함에 따라서 식각속도가 증가하다가 600 RPM 이상에서 거의 일정한 식각속도를 보였다. 따라서 본 실험에서는 물질전달의 영향을 무시할 수 있는 800 RPM의 교반속도에서 실험을 수행하였다.

또한 식각시간에 따른 식각속도의 변화를 조사하기 위하여 식각 깊이를 식각시간에 따라 측정하였다. p-, n-Si(100)을 0.05 M 산화제-12 M HF-H₂O 조성의 혼합용액에서 반응온도와 교반속도를 293 K와 800 RPM으로 일정히 유지하고, 식각시간을 10에서 60분까지 변화시키면서 식각반응시켜 식각깊이를 측정하여 Fig. 1(b)에 도시하였다. 그 결과 식각시간 60분까지는 식각시간에 따라서 식각깊이가 직선적으로 증가한다는 것을 알 수가 있었으며, 이로부터 식각시간 60분까지는 확산에 의한 물질전달의 영향을 배제할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 물질전달의 영향을 배제할 수 있는 30분 동안 식각반응을 수행하여 식각속도를 구하였다.

3-2. 산화제의 영향

12 M HF-산화제-H₂O 혼합용액에서 산화제의 종류(I₂, FeCl₃, Br₂, KIO₃, K₂Cr₂O₇ 및 KBrO₃)를 변화시키면서 n-Si(100)과 p-Si(100)의 반응속도를 각각 측정하여 그 결과를 Table 1에 수록하였다. 이때 실험은 반응온도를 293 K로 반응시간을 30분으로 일정히 유지하면서 반응시켰으며, 각 산화제의 농도는 0.05 M이었다. Table 1에서 관찰할 수 있는 바와 같이 식각반응속도는 사용한 산화제의 종류에 따라 FeCl₃ < I₂ < Br₂ < KIO₃ < K₂Cr₂O₇ < KBrO₃ 순서로 증가함을 보였다.

산화제 종류에 따라서 식각속도가 달라지는 원인을 조사하기 위하여 먼저 식각용액의 전기화학적 성질을 조사하였다. 식각용액의 제조에 이용한 산화제의 산화환원 반 반응전위(redox potential of half reaction), E°는 문헌[24]에서 구할 수 있으며, 그 값을 Table 2에 수록하였다. 그러나 이 전위는 pH=0에서 표준수소전극(normal hydrogen electrode)을 나타내는 값으로서 pH가 변화에 따라서 실제 전위 값은 -59 meV/pH씩 변하게 된다[25]. 본 실험에서 사용한 12 M HF 용액의 pH=2.3으로 식각용액에서 실제 E°값은 대략 0.136 eV 정도가 낮아지게 되므로 Table 2에 pH의 변화에 따른 E°값을 나타내었다. Table 2에 수록한 각 산화제의 산화환원전위와 Table 1의 식각속도를 비교해 보면, Br₂용액의 전위에 해당하는 0.95 eV 이하에서는 산화제의 산화환원전위와 무관하게 Si의 식각속도가 낮게 유지되나, 그 이상에서는 산화환원전위가 높을수록 식각속도가 급격히 증가함을 보이고 있다. 이 결과로부터 식각반응에 대한 식각용액 전위의 영향을 정성적으로 관찰할 수 있으나 식각용액과 Si와의 반응을 정량적으로 해석하기 위해서는 Si의 전기화학적 특성을 조사하여 이 결과와 비교하여야 한다.

Table 1. The etch rates of Si in etching solutions at 293 K and 800 RPM

Oxidizing agent(0.05 M)	Etch rate(μm/min)					
	FeCl ₃	I ₂	Br ₂	KIO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	KBrO ₃
n-type Si(100)	0.0000	0.0253	0.1011	0.1538	0.3141	0.4197
p-type Si(100)	0.0000	0.0515	0.1150	0.1356	0.3725	0.4381

Table 2. Standard redox potentials of etching solutions

Reaction	E°(V), (NHE) at pH=0.0	E°(V), (NHE) at pH=2.3	E _{abs} (eV)
I ₂ (s)+2e ⁻ =2I ⁻	+0.535	+0.400	-4.90
Fe ³⁺ +e ⁻ =Fe ²⁺	+0.771	+0.640	-5.14
Br ₂ (aq)+2e ⁻ =2Br ⁻	+1.08	+0.950	-5.45
IO ₃ ⁻ +6H ⁺ +5e ⁻ =1/2I ₂ +3H ₂ O	+1.19	+1.050	-5.55
Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺ +6e ⁻ =2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1.330	+1.190	-5.69
BrO ₃ ⁻ +6H ⁺ +5e ⁻ =1/2Br ₂ +3H ₂ O	+1.500	+1.360	-5.86

*E°(V),(NHE): standard normal hydrogen electrode.

*E_{abs}: absolute electron scale=-4.5 eV - eE°(NHE) at pH=2.3(ref. 23).

반도체의 띠 이론[26]에 따르면 반도체의 전기화학적 특성은 띠의 에너지준위에 의해 결정되는데, 문헌[27]에 따르면 300 K에서 반도체 내에 있는 전자를 반도체 밖으로 내보내는데 필요한 일로서 정의되는 Si의 일함수(work function, ϕ)는 p-형과 n-형에 대해 각각 4.91 eV와 4.85 eV인 것으로 보고되고 있으며, 순수한 Si의 일함수는 n-과 p-type의 일함수의 평균값이므로 300 K에서 원자가 띠와 전도 띠는 다음과 같이 계산할 수 있다[28].

$$E_c = -(\phi_n + \phi_p - \text{bandgap})/2 \\ = -(4.85 + 4.91 - 1.12)/2 = -4.32 \text{ eV} \quad (1)$$

$$E_v = E_c - \text{bandgap} = -4.32 - 1.12 = -5.44 \text{ eV} \quad (2)$$

그러나 지금까지 조사한 식각용액의 전위는 전해질의 전기화학에서 이용하는 에너지와 같이 기준점을 표준수소전극(normal hydrogen electrode)을 사용한 반면, Si의 띠 에너지준위는 고체물리학에서 이용하는 진공절대척도(vacuum absolute scale)를 기준점으로 하여 표시되어 있으므로, Si의 에너지준위와 식각용액의 산화환원전위를 비교하여 Si의 식각반응을 설명하려면 두 에너지준위가 동일한 기준점을 갖는 에너지 눈금으로 환산되어 표시되어야 한다. 가장 일반적으로 이용되는 에너지 눈금은 진공상태에 있는 전자의 에너지를 기준전위로 취하는 진공기준눈금(vacuum reference scale)으로서 전기화학에서 이용되는 표준수소전극의 에너지눈금이 이 눈금에서는 -4.5 eV에 해당된다. 이들 두 척도 간의 관계식은 다음과 같으며 [29], 그 계산 결과를 Table 2의 E_{abs}에 나타내었다.

$$E_{abs} = -4.5 \text{ eV} - eE^\circ(\text{NHE}) \text{ at pH}=2.3 \quad (3)$$

식각용액의 산화환원전위와 Si의 에너지띠와의 관계를 관찰하기 위해 Table 1에 수록된 n-Si와 p-Si의 식각반응속도를 식각용액의 산화환원전위에 대해 도시하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 식각반응속도는 반응에 이용된 Si의 종류에 상관없이 식각용액의 산화환원전위가 Si의 E_v보다 낮은 경우에는 급격히 증가하며 용액의 전위가 감소함에 따라 식각속도는 증가하였으나 E_v보다 높은 경우에는 식각용액의 전위에 상관없이 식각반응속도가 매우 낮게 유지되었다. 이는 반도체 중에 있는 전송자가 반응에 영향을 주기 때문에 생기는 결과로서 반도체 식각용액의 계면에서 일어나는 전송자의 이동현상으로 설명할 수 있으며, 식각속도는 Si의 원자가띠와 식각용액 전위의 함수로 표시할 수 있다.

전송자의 이동현상이란 반도체가 전기화학포텐셜 차이가 있는 전해질에 침적됨으로써 발생하는 전하의 이동을 말하는 것으로, 이때 반도체 벌크(bulk)상의 에너지 구조는 Fermi 준위가 이동한 양만큼 이동하게 되나, 용액과의 계면에서는 전하보존의 법칙 때문에 띠 전위와의 차이로 전도 띠와 원자가 띠의 굽어짐 현상이 일어나게 된다. 그러므로 Si이 그 원자가 띠 보다 낮은 전위를 갖는 식각용액에 침적되게 되면 에너지 띠가 표면에 대해 위로 굽어지게 되어 원자가

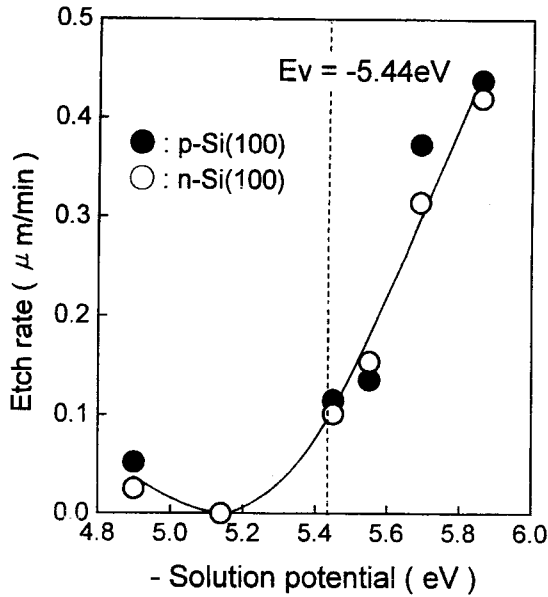


Fig. 2. The effect of the solution potential on the etch rate of Si(100) at 293 K and 800 RPM.

●: p-Si, ○: n-Si.

띠의 전자가 전자에너지의 차이로 인하여 Si의 원자가띠에 정공을 남기고 에너지준위가 낮은 식각용액으로 이동되어 산화제의 환원에 이용되게 된다. 이러한 현상으로 원자가띠에 남은 동수의 정공은 그 에너지 차 때문에 반도체 벌크로부터 표면으로 이동하게 되어 표면에 정공의 농도를 증가시키는 반면, 에너지띠가 위로 굽어지기 때문에 벌크로부터 표면으로의 전자의 이동이 억제되어 표면의 전자농도는 더 이상 증가하지 않게 된다. 식각반응은 Si 표면에 형성되는 정공에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며[30], 용액의 산화환원전위와 반도체의 원자가띠의 전위간의 차이는 정공이 Si 표면으로 이동하는 힘이 된다.

즉 실험결과에서 식각용액의 산화환원전위가 Si의 원자가띠 보다 낮아질수록 식각속도가 급격히 증가하고 있음을 보이고 있는데, 이는 전송자의 이동현상처럼 용액의 산화환원전위와 반도체의 원자가 띠의 전위간 차이가 크면 클수록 띠의 굽어지는 정도가 증가하게 되고 전송자의 이동속도가 증가하게 되므로, 표면에 정공의 농도가 증

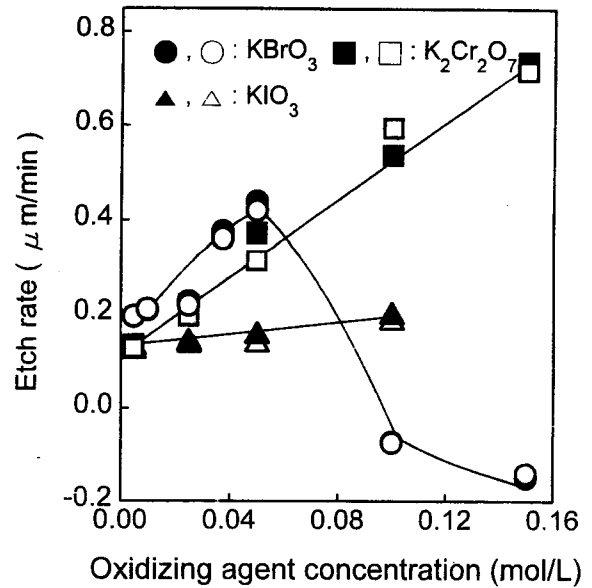


Fig. 3. The effect of the concentration of oxidizing agents on the etch rate of Si(100) in 12 M HF-oxidizing agent-H₂O solutions at 293 K and 800 RPM.

●: KBrO₃(p-Si), ○: KBrO₃(n-Si), ■: K₂Cr₂O₇(p-Si), □: K₂Cr₂O₇(n-Si), ▲: KIO₃(p-Si), △: KIO₃(n-Si).

가하게 되어 Si의 식각속도가 증가하는 것으로 생각할 수 있었으며, 이러한 에너지 모델을 이용하여 특정 반도체의 식각에서 필요한 최적 식각용액을 예견할 수 있었다.

3-3. 산화제 농도의 영향

산화제의 농도에 따른 식각속도의 영향을 보기 위하여 충분히 높은 식각속도를 보이는 KIO₃, K₂Cr₂O₇ 및 KBrO₃에 대해 실험하였다. 이때 HF의 농도는 12 M로, 반응온도는 293 K로, 교반속도는 800 RPM으로 그리고 반응시간은 30분으로 고정시켜 놓았으며, 산화제의 농도를 0.001 M에서 0.15 M까지 변화시키면서 p-Si(100)과 n-Si(100)의 식각속도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 산화제의 농도가 증가함에 따라 식각속도가 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 산화제로 KBrO₃을 사용한 경우는

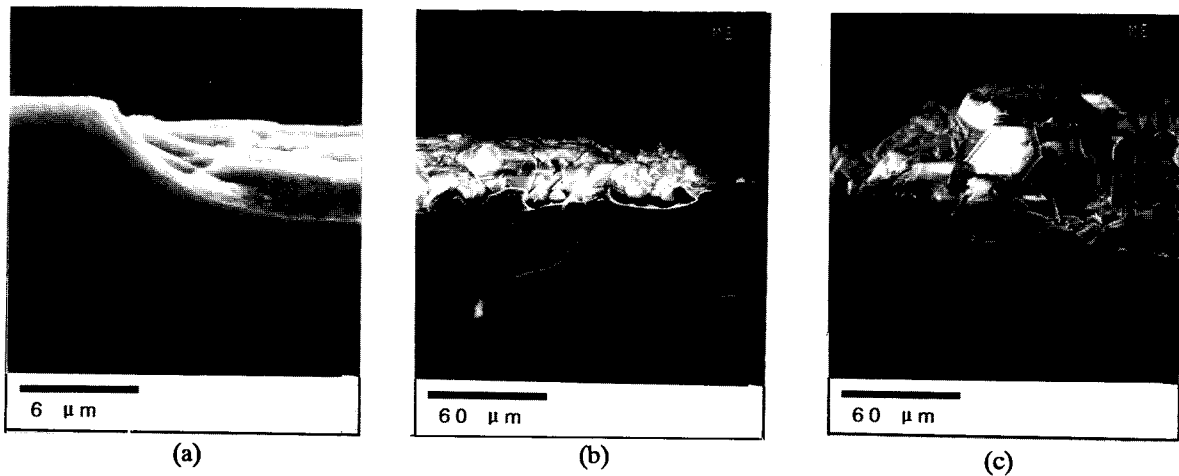


Fig. 4. The SEM photographs of the cross-section of Si(100) etched in 12 M HF-KBrO₃-H₂O solution with varying KBrO₃ concentration at 293 K and 800 RPM.

(a) 0.05 M KBrO₃, (b) 0.10 M KBrO₃ and (c) 0.15 M KBrO₃.

KBrO₃의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 0.05 M에서 최대를 보이고 그 이상의 농도에서는 농도가 증가함에 따라 식각속도가 급격히 감소하여 음의 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

산화제로 KBrO₃를 사용하는 경우에 식각속도가 감소하는 원인을 조사하기 위하여 KBrO₃의 농도에 따른 식각단면을 SEM 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 KBrO₃ 농도가 증가함에 따라서 식각깊이는 증가하나 표면에 증착된 막으로 인하여 실제적인 식각속도가 감소함을 관찰할 수 있었다. 이렇게 표면에 형성된 막의 성분을 분석하기 위하여 먼저 AES를 이용하여 0.05 M과 0.15 M의 K₂Cr₂O₇과 KBrO₃ 농도에서 식각된 Si 표면의 화학성분을 분석하여 Fig. 5(A)에 나타내었으며, 결정구조를 조사하기 위하여 0.05 M과 0.15 M KBrO₃, -12 M HF-H₂O 식각용액에서 식각된 Si의 표면을 XRD 분석하여 Fig. 5(B)에 나타내었다. AES분석 결과 K₂Cr₂O₇의 경우에는 식각된 표면이 두 농도 모두 순수한 Si으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, KBrO₃에서는 0.05 M의 농도에서 식각된 표면에서는 거의 순수한 Si만 관찰할 수 있었으나, 0.15 M의 농도에서는 248과 657 eV에서 각각 K와 F의 peak와 91 eV에서 약한 Si peak를 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 5(B)에서 볼 수 있듯이 XRD분석 결과 식각속도가 최대를 보이는 매끄러운 표면에서는 Si의 특성 peak인 2θ=28°만이 보였으나, 식각속도가 음의 값을 가지는 입자가 생성된 표면에서는 2θ=18.8°, 31.2°, 38.8°, 45.5°에서 K₂SiF₆의 특성 peak를 얻을 수 있었다. 이상의 분석결과로부터 산화제의 농도가 증가함에 따라서 K₂SiF₆의 생성속도가 증가하여 속도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 산화제의 농도가 증가함에 따라서 표면에 K₂SiF₆의 증

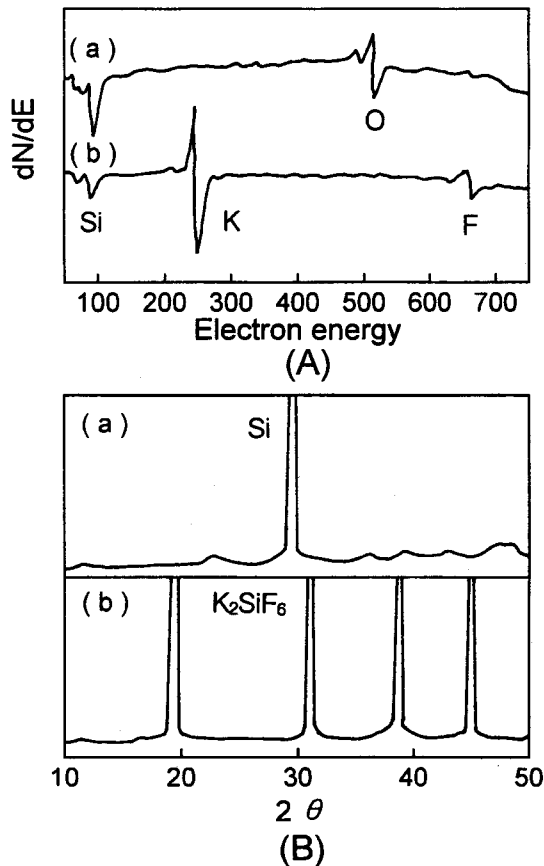
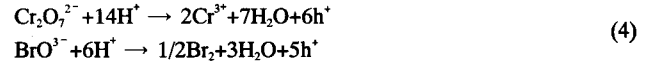


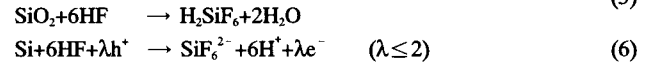
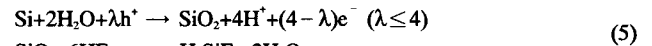
Fig. 5. (A) Auger spectrums and (B) The XRD patterns of the silicon surface etched in 12M HF-oxidizing agent-H₂O solution at 293 K and 800 RPM.

(a) 0.05 M, 0.15 M K₂Cr₂O₇ and 0.05 M KBrO₃, (b) 0.15 M KBrO₃.

착속도가 증가하는 현상은 식각반응기구를 고찰함으로써 설명할 수 있다. HF-산화제-H₂O 혼합용액에서 일어나는 Si의 산화반응은 일반적으로 산화제의 환원반응시 Si 표면에 주입된 정공에 의한 산화반응과 산화된 표면이 HF에 의해 용해되어 제거되는 2단계 반응을 통하여 이루어진다고 보고되어 있다[30]. KBrO₃, K₂Cr₂O₇이 산화제로 이용되는 경우, 수용액에서 생성된 BrO₃⁻, Cr₂O₇²⁻는 HF에서 유리된 H⁺와 Si의 원자가띠에서 얻은 전자와 다음과 같이 반응하여 Si 표면에 정공을 생성한다.



이렇게 생성된 정공은 Si의 용해반응에서 중요하게 이용되는데, 용해반응은 다음 2가지 반응기구로 제안[31]되고 있다.



여기서 h⁺와 e⁻는 각각 정공과 전자를 나타낸다.

반응 (4)에 따르면 산화제는 Si 표면에 정공을 생성시키는 역할을 수행하므로 산화제의 농도가 증가함에 따라 Si 표면에 정공의 생성속도가 증가하게 된다. 이와 같은 정공의 생성속도 증가는 Si 표면에 생성 흡착된 생성물인 SiF₆²⁻의 생성속도를 증가시키고, 이렇게 생성되는 SiF₆²⁻는 용액 속에 존재하는 H⁺와 반응하여 H₂SiF₆ 형태로 식각된다. 이러한 반응단계를 거쳐 KBrO₃ 농도가 증가함에 따라 표면에 생성되는 정공의 농도가 증가하여 식각속도가 증가하게 된다. 그러나 KBrO₃ 농도가 높은 경우에는 용액속에 존재하는 K⁺의 농도가 커져서 SiF₆²⁻가 H⁺와 K⁺와 경쟁반응(competitive reaction)을 하여 H₂SiF₆과 K₂SiF₆를 생성하게 된다. 여기서 H₂SiF₆는 물에 쉽게 용해되는 물질이나 K₂SiF₆는 물에 쉽게 용해되지 않는 물질이므로 이러한 용해성의 차이로 인하여 산화제의 농도가 증가함에 따라 Si 표면에 정공의 생성속도가 증가하고 정공의 생성속도 증가로 생성된 K₂SiF₆

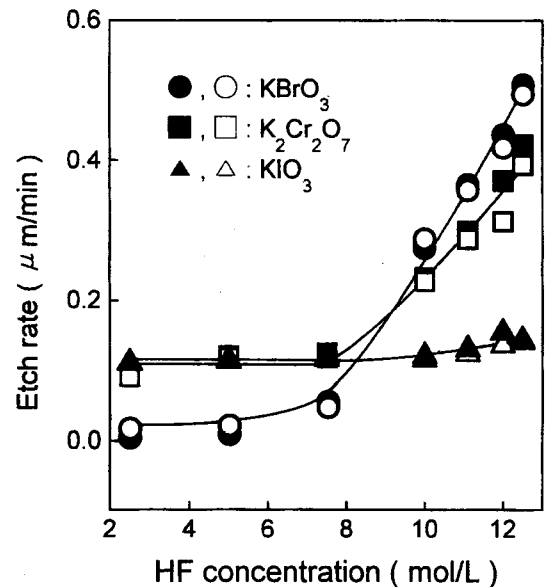


Fig. 6. The effect of the concentration of HF on the etch rate of Si (100) in HF-0.05 M oxidizing agent-H₂O solutions at 293 K and 800 RPM.

● : KBrO₃(p-Si), ○ : KBrO₃(n-Si), ■ : K₂Cr₂O₇(p-Si), □ : K₂Cr₂O₇(n-Si), ▲ : KIO₃(p-Si), △ : KIO₃(n-Si).

가 HF에 의하여 충분히 제거되지 못하기 때문에 Si 표면에 증착되어 남아있는 것으로 예측된다. 이로부터 산화제의 산화력 증가와 산화제 농도의 증가에 따른 정공의 생성이 식각반응을 촉진시키는데 주요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

3-4. HF 농도의 영향

Si의 식각반응에 대한 HF의 영향을 조사하기 위하여 충분히 높은 식각속도를 보이는 KIO₃, K₂Cr₂O₇ 및 KBrO₃에 대해 실험을 수행하였다. 반응온도 293 K, 반응시간 30분, 교반속도 800 RPM에서 산화제의 농도를 0.05 M로 일정하게 유지시키고 HF의 농도를 2.5 M에서 12.5 M 범위까지 변화시키면서 그때의 식각 속도를 측정하여 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 모든 식각용액에 대해 낮은 HF 농도(0-8 M)에서는 식각속도가 낮게 일정히 유지되고, 높은 HF 농도(8-12.5 M)에서는 식각속도가 갑자기 증가하는 것을 알 수가 있었다.

낮은 HF 농도에서 식각속도가 낮게 유지되는 원인을 조사하기 위하여 K₂Cr₂O₇와 KBrO₃의 식각표면을 SEM 분석하여 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 K₂Cr₂O₇ 경우에는 식각속도가 낮게 유지되는 표면과 식각속도가 높은 표면 모두 미려함을 관찰할 수 있었으나, KBrO₃의 경우에는 K₂Cr₂O₇의 SEM 결과와는 달리 낮은 HF 농도에서는 높은 HF 농도에서의 식각표면과는 다른 표면을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 표면구성의 차이점이 표면에 다른 성분이 형성됨에 의하여 기인되는지를 조사하기 위하여 XRD와 AES분석을 수행하여 보았으나, 표면구성의 차이에도 불구하고 각각의 표면성분은 모든 시료에서 Si의 성분만이 검출됨을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 HF는 식각반응과정에서 생성된 SiO₂의 용해반응에 이용되는 것으로 알려져 있으며[32], 낮은 HF 농도에서는 식각반응을

억제하는 막이 Si 웨이퍼 표면에 형성되어 식각속도가 낮게 유지된다고 설명되고 있다. 그러나 본 실험결과에서 HF의 농도에 상관없이 표면이 Si로만 되어 있다는 표면 분석결과로부터 낮은 HF 농도에서도 Si 표면에 형성된 막은 충분히 용해됨을 알 수 있었다.

반응 (4)에 따르면 정공의 농도는 H⁺와 산화제의 농도가 증가함에 따라서 증가함을 알 수 있는데, 이로부터 낮은 농도에서 식각속도가 낮게 유지되는 것은 Si 표면에 형성된 막이 식각반응을 억제하는 것 때문이 아니라, 낮은 HF 농도에서는 유리된 H⁺의 농도가 낮아서 반응 (4)에서 생성된 정공의 농도가 낮기 때문에 식각속도가 낮게 유지되는 것으로 생각되었다.

분해된(dissolved) HF가 용액에 H⁺를 제공하여 산화제의 반 반응(half reaction)에 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 0.05 M KBrO₃-5 M HF-H₂O와 0.05 M K₂Cr₂O₇-5 M HF-H₂O 식각용액에 강산인 HCl을 0-35%의 농도범위까지 1 ml 주입하여 H⁺의 양을 증가시키면서 식각속도를 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 0.05 M K₂Cr₂O₇의 경우에는 식각속도가 거의 변화되지 않음을 관찰할 수 있었는데, 이는 산화제의 산화력이 낮아 산화제에 의한 정공의 생성속도와 HF에 의한 제거속도가 거의 유사하여 식각속도가 거의 변화가 없다고 생각된다. 그러나 0.05 M KBrO₃ 식각용액의 경우에는 첨가한 HCl의 %가 증가함에 따라서 식각속도가 감소하여 음의 값을 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 식각속도가 음의 값을 보이는 35%의 HCl이 첨가된 0.05 M KBrO₃-5 M HF-H₂O 식각용액에서 식각한 Si 표면을 XRD로 분석한 결과 표면에 높은 농도의 K₂SiF₆의 경우에서 관찰된 K₂SiF₆의 특성 peak를 확인할 수 있었다. 이와 같은 K₂SiF₆의 증착결과로부터 H⁺를 첨가하면 산화제의 환원속도가 증가하게 되고 반응 (4)를 통해 정공의 생성속도가 증가하게 되므로, 이렇게 형성된 정공은 Si의 활성화반응을 증가시켜 식각속도가 증가됨을 확인할 수 있었다.

이상의 실험결과로부터 HF는 H⁺의 제공에 의한 Si의 활성화뿐만 아니라 표면에 생성된 K₂SiF₆의 제거에도 이용되므로, 낮은 HF 농도에서는 해리된 H⁺ 농도가 낮아서 반응 (4)를 억제하는 한편, 표면에 형성된 K₂SiF₆가 제거되는 속도가 느려서 식각속도가 낮게 일정히

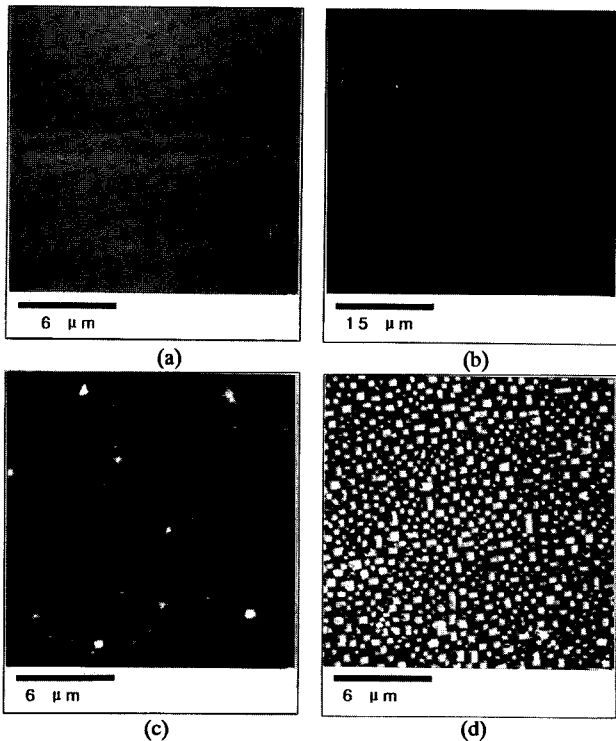


Fig. 7. The SEM photographs of the surface of Si(100) etched with varying HF concentration at 293 K and 800 RPM.

(a) 2.5 M, (b) 12 M HF in HF-0.05 M K₂Cr₂O₇-H₂O solution, and (c) 2.5 M HF, (d) 12 M HF in HF-0.05 M KBrO₃-H₂O solution.

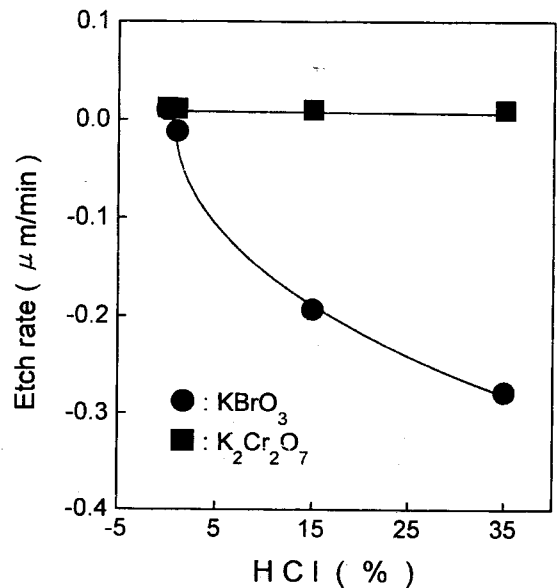


Fig. 8. The effect of the concentration of hydrogen ion on the etch rate of Si(100) in 5 M HF-0.05 M oxidizing agent-H₂O solution at 293 K and 800 RPM.

●: KBrO₃ and ■: K₂Cr₂O₇.

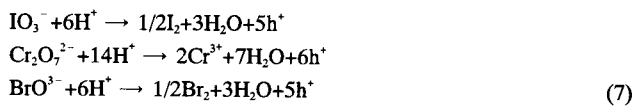
유지되고, 높은 HF 농도에서는 H⁺를 충분히 제공하여 Si 표면에 정공의 농도를 증가시켜 Si의 활성화를 촉진시킬 뿐만 아니라 표면에 형성된 K₂SiF₆를 충분히 빠른 속도로 제거하기 때문에 식각속도가 높게 유지된다고 생각할 수 있었다.

3-5. 속도론적 고찰

3-5-1. 반응기구

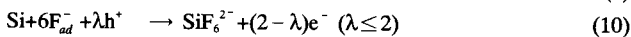
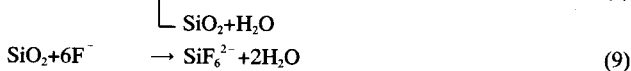
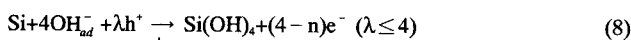
앞에서 수행한 실험결과로부터 HF-산화제-H₂O 식각용액에서 일어나는 Si의 식각반응은 (a)산화제의 환원, (b)실리콘의 산화, (c)표면생성물의 생성 및 제거반응으로 이루어져 있음을 알 수 있었으며, 각각에 대한 반응기구는 다음과 같이 생각할 수 있었다.

실리콘의 산화반응은 식각용액에 포함된 산화제의 환원반응에 의한 정공의 제공에 의하여 이루어지며 그 반응은 (4)식으로 표시된다. 실험결과에 따르면 Si 표면에 생성되는 정공의 농도는 산화제의 산화환원전위(Fig. 2)와 농도(Fig. 3), 그리고 용액 속에 함유된 H⁺의 농도(Fig. 8)가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 따라서 식각용액의 제조에 사용된 산화제는 다음과 같은 환원반응을 통하여 Si 표면에 정공을 제공한다.



여기서 h⁺는 정공이며 H⁺는 수용액 중의 HF로부터 공급된다.

이와 같이 (7)반응으로 생성된 정공은 Si 표면을 활성화시켜 Si의 산화반응에 이용되며, 활성화된 Si는 H₂O의 분해에 의해 생성된 OH⁻나 HF의 분해에 의하여 생성된 F⁻에 의해 다음과 같이 반응이 진행된다.



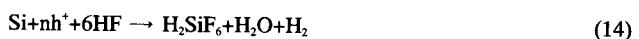
이렇게 생성된 SiF₆²⁻는 용액속에 함유된 H⁺와 K⁺와 경쟁반응을 하여 다음 반응과 같이 물에 가용성인 H₂SiF₆와 불용성인 K₂SiF₆를 형성한다.



이와 같이 생성된 K₂SiF₆는 충분한 HF가 존재 시에 HF와 반응하여 H₂SiF₆를 형성하여 물에 쉽게 녹아난다. 따라서 충분히 높은 HF 농도에서는 정공의 농도가 증가함에 따라 SiF₆²⁻의 생성속도도 증가하여 식각속도를 증가시킬 뿐만 아니라 K₂SiF₆가 HF에 의해 충분히 빠른 속도로 녹아서 식각속도가 급격히 증가한다.



결국 HF-산화제-H₂O 혼합용액계에서 일어나는 Si의 식각반응의 총괄 식각반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



3-5-2. 속도 데이터 해석

반응속도식은 생성물의 목적에 적합한 반응기의 크기를 설계하는데 중요한 기초자료로 이용된다. 따라서 지금까지의 실험에서 얻은 속도 데이터를 해석해서 반응차수, 속도상수 및 활성화에너지를 구하여 HF-산화제-H₂O 식각용액에서 Si의 식각반응속도식을 제시함

으로서 이 연구에서 얻은 Si 식각반응을 공장화할 때 반응기 설계의 기초자료로 이용하고자 하였다.

Fig. 3과 6에 따르면 충분히 높은 HF의 농도범위에서는 식각반응이 주된 반응이 되어서 산화제의 농도와 HF의 농도가 증가할수록 식각속도는 증가함을 보였다. Si의 식각반응의 총괄반응식인 (14)식과 앞에서 수행한 실험결과에 따르면 식각속도는 식각용액의 전위(E_{abs})와 Si의 원자가띠전위(E_v)의 차, 산화제와 HF의 농도 및 식각반응온도에 따라 결정됨을 알 수 있었다. 따라서 식각이 주된 반응인 경우 Si의 식각속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-r_{\text{Si}} = k(E_v - E_{\text{abs}})^{\alpha} C_{\text{oxid}}^{\beta} C_{\text{HF}}^{\gamma} \quad (15)$$

식각속도식 파라미터인 반응차수 α , β , γ 와 반응속도상수 k 를 구하기 위하여 앞에서 수행한 실험에서 수집된 데이터를 초기속도법으로 해석하여 Si의 식각반응속도식을 결정하였다.

3-5-2-1. (E_v - E_{abs})의 반응차수

Si 원자가띠의 전위와 식각용액의 전위를 비교한 결과 Fig. 2에서 보인 바와 같이 용액전위와 Si 원자가띠의 전위차가 커면 클수록 식각속도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 식각용액의 전위와 Si의 원자가띠의 전위차, (E_v - E_{abs})가 식각속도와 어떠한 함수관계가 있는지를 정량적으로 보이기 위해 Fig. 2의 데이터를 이용하여 (E_v - E_{abs})에 대한 식각속도를 도시하여 Fig. 9에 나타내었다.

식각반응온도, C_{oxid} 및 C_{HF}가 일정히 유지될 때는 식각속도식 (15)는 다음과 같이 단지 (E_v - E_{abs})의 함수로 표시된다.

$$-r_{\text{Si}} = k'(E_v - E_{\text{abs}})^{\alpha} \quad (16)$$

여기서 $k' = k C_{\text{oxid}}^{\beta} C_{\text{HF}}^{\gamma}$ 이다.

반응차수 α 를 구하기 위해 (16)식의 양변에 자연대수를 취하면 (17)식이 된다.

$$\ln -r_{\text{Si}} = \ln k' + \alpha \ln(E_v - E_{\text{abs}}) \quad (17)$$

Fig. 9에 보인 데이터를 ln-ln 좌표로 도시한 후 직선의 기울기로부터 반응차수를 구하면 다음과 같다.

$$\alpha = 0.5$$

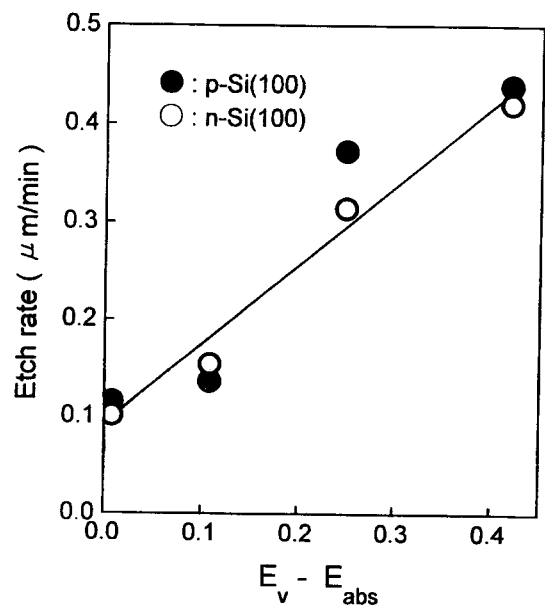


Fig. 9. Plot of $-r$ vs. $(E_v - E_{\text{abs}})$ in 12 M HF-0.05 M oxidizing agent-H₂O solution.

● : p-Si, ○ : n-Si.

3-5-2-2. 산화제의 반응차수

Si의 식각속도에 대한 산화제 농도의 의존성을 조사하였다. HF 농도를 일정히 유지하면 (15)식은 단지 C_{oxid} 의 함수로 표시되며 Fig. 3의 속도데이터를 이용하여 산화제의 반응차수를 구할 수 있다.

$$-r_{Si} = k'' C_{oxid}^{\beta} \quad (18)$$

여기서 $k'' = k(E_v - E_{abs})^{0.5} C_{HF}^{\gamma}$ 를 나타낸다. 반응차수 β 를 구하기 위해 (18)식의 양변에 자연대수를 취해주면 (18)식은 (19)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln -r_{Si} = \ln k'' + \beta \ln C_{oxid} \quad (19)$$

Fig. 3에서 보인 각 산화제 KIO₃와 K₂Cr₂O₇ 및 KBrO₃의 농도(KBrO₃는 0.05 M까지)에 따른 식각속도 데이터를 (19)식에 대입하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 각 그림에서 얻어진 직선의 기울기로부터 각 산화제의 반응차수를 구한 결과 KIO₃, K₂Cr₂O₇ 그리고 KBrO₃에 대해 각각 0.10, 0.50, 0.50였으며 그 값을 Table 3에 수록하였다.

3-5-2-3. HF의 반응차수

충분히 높은 HF 농도에서 Si의 식각반응속도에 대한 HF 농도의 의존성을 조사하였다. 산화제의 농도를 일정히 유지하면 (15)식은 다음과 같이 C_{HF} 의 함수로 표시되며 Fig. 6의 속도데이터를 이용하여 C_{HF} 의 반응차수를 구할 수 있다.

$$-r_{Si} = k''' C_{HF}^{\gamma} \quad (20)$$

여기서 $k''' = k(E_v - E_{abs})^{0.5} C_{oxid}^{\beta}$ 을 나타낸다. 반응차수 γ 를 구하기 위해 (20)식의 양변에 자연대수를 취해주면 다음식으로 표시된다.

$$\ln -r_{Si} = \ln k''' + \gamma \ln C_{HF} \quad (21)$$

Fig. 6에서 보인 각 산화제 KIO₃와 K₂Cr₂O₇ 및 KBrO₃ 경우의 HF 농도와 식각속도 데이터를 (21)식에 대입하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 각 그림에서 얻어진 직선의 기울기로부터 각 산화제에 대한 HF의 반응차수를 구한 결과 KIO₃, K₂Cr₂O₇ 그리고 KBrO₃에 대해 각각 0.50, 3.00, 3.00였으며 그 값을 Table 3에 수록하였다.

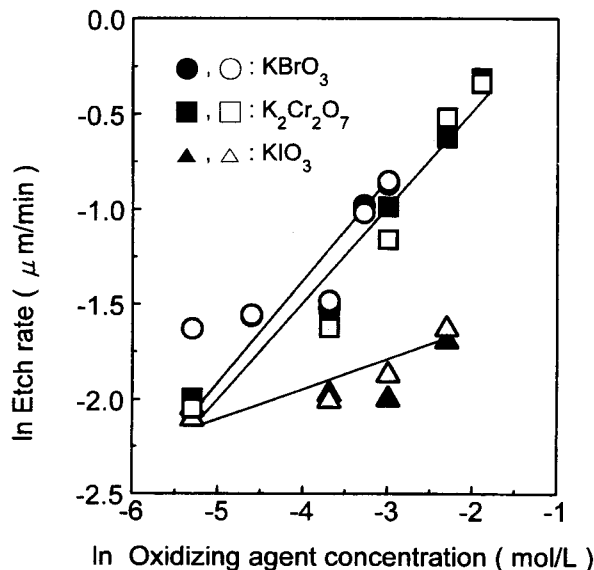


Fig. 10. Plot of $\ln -r$ vs. $\ln C_{oxid}$ in 12 M HF-oxidizing agent-H₂O solution.

●: KBrO₃(p-Si), ○: KBrO₃(n-Si), ■: K₂Cr₂O₇(p-Si), □: K₂Cr₂O₇(n-Si), ▲: KIO₃(p-Si), △: KIO₃(n-Si).

Table 3. Kinetic parameter summary for silicon etching reaction

	Reaction		Activation energy (kcal/gmol)
	Oxidizing agents	HF	
KIO ₃	0.10	0.50	9.00
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.50	3.00	7.80
KBrO ₃	0.50	3.00	6.80

3-5-2-4. 반응온도의 영향

반응온도에 대한 식각속도의 영향을 관찰하기 위하여 275-313 K의 온도 범위에서 Si를 각 식각용액과 반응시켜 결과를 Arrhenius도 해하여 Fig. 12에 나타내었다. 그 결과 모든 식각반응계에서 직선적인 관계를 보였으며, 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구한 결과 KIO₃, K₂Cr₂O₇, KBrO₃의 n-Si(100)과 p-Si(100)의 활성화 에너지는 각각 9.0, 7.80, 6.80 kcal/gmol으로 KIO₃>K₂Cr₂O₇>KBrO₃의 순서로 감소함을 보였다.

3-5-2-5. K₂SiF₆ 증착속도

Fig. 3에 따르면 높은 KBrO₃ 농도에서는 K₂SiF₆가 Si 표면에 증착되며 K₂SiF₆의 증착속도는 KBrO₃의 농도에 의존함을 알 수 있다. KBrO₃의 농도가 0.05 M 이상에서는 표면에 생성된 K₂SiF₆의 증착속도가 증가하였다. K₂SiF₆가 Si 표면에 생성된 만큼 식각속도는 감소하므로 K₂SiF₆의 증착속도는 $C_{KBrO_3}=0.05$ M에서의 식각속도와 그 이상의 농도에서의 식각속도의 차에 해당된다. 따라서 K₂SiF₆의 증착속도는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$r_{Dep} = k(C_{KBrO_3} - C_{KBrO_3}|_{M=0.05})^n \quad (22)$$

Fig. 3에서 $C_{KBrO_3}=0.05$ M 이상의 데이터를 취하여 r_{Dep} 과 $(C_{KBrO_3} - C_{KBrO_3}|_{M=0.05})$ 의 관계를 그리면 Fig. 13과 같이 된다. 이 그림에서 얻은 직선의 기울기는 (22)식의 속도상수 k 값이 되며, 293 K에서의 $k=22.0$ 이었다.

반응차수 n 을 구하기 위해 (22)식의 양변에 자연대수를 취하면 다음과 같이 표시된다.

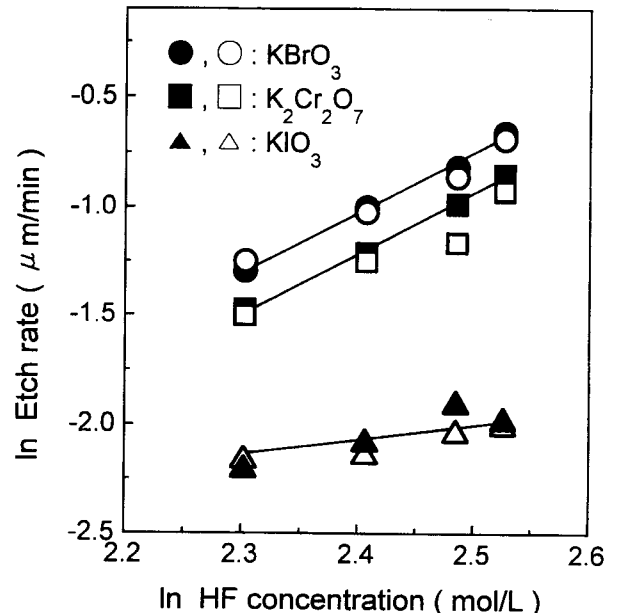


Fig. 11. Plot of $\ln -r$ vs. $\ln C_{HF}$ in HF-0.05 M oxidizing agent-H₂O solution.

●: KBrO₃(p-Si), ○: KBrO₃(n-Si), ■: K₂Cr₂O₇(p-Si), □: K₂Cr₂O₇(n-Si), ▲: KIO₃(p-Si), △: KIO₃(n-Si).

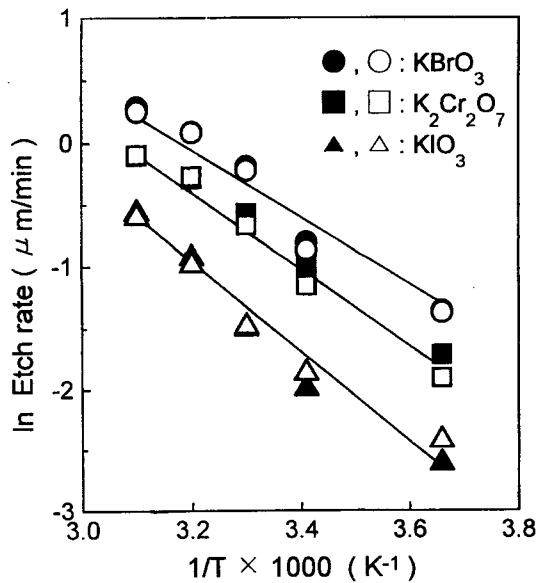


Fig. 12. The Arrhenius plots for Si(100) etching reactions in 12 M HF-0.05 M oxidizing agent-H₂O solutions at 800 RPM and 30 min.

●: KBrO₃(p-Si), ○: KBrO₃(n-Si), ■: K₂Cr₂O₇(p-Si), □: K₂Cr₂O₇(n-Si), ▲: KIO₃(p-Si), △: KIO₃(n-Si).

$$\ln r_{Dep} = \ln k + n \ln (C_{KBrO_3} - C_{KBrO_3}|_{M=0.05}) \quad (23)$$

Fig. 13에 보인 KBrO₃의 농도와 식각속도 데이터를 대입하여 도식한 후 직선의 기울기로부터 증착반응차수를 구한 결과 $n=2.0$ 이었다. 따라서 293 K, 0.05 M 이상의 KBrO₃ 농도에서 K₂SiF₆의 증착속도는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$r_{Dep} = 22.0 (C_{KBrO_3} - C_{KBrO_3}|_{M=0.05})^{2.0} \quad (24)$$

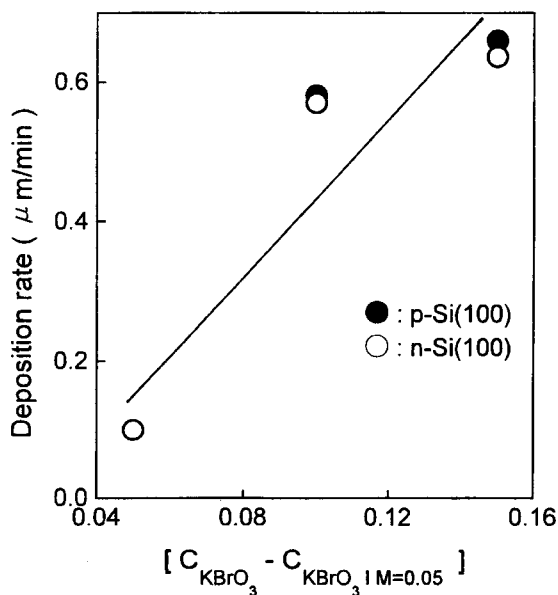


Fig. 13. Plot of r_{Dep} vs. $(C_{KBrO_3} - C_{KBrO_3}|_{M=0.05})$ in 12 M HF-KBrO₃-H₂O solution.

●: p-Si, ○: n-Si.

4. 결 론

Si의 식각반응을 HF-산화제-H₂O 혼합용액에서 여러 가지 실험 변수를 변화시키면서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

HF-산화제-H₂O의 혼합용액에서 Si(100)의 식각반응은 물질전달의 영향에 따라 식각속도가 크게 달라짐을 알 수 있었다. Si의 식각반응속도는 식각용액의 산화환원전위가 감소함에 따라 증가하였으며, Si 원자가띠의 에너지준위 이하에서는 급격히 증가함을 보였다. 즉 식각용액의 에너지준위와 Si의 원자가띠 에너지준위의 차, $(E_v - E_{abs})$ 가 크면 클수록 Si 표면의 정공농도가 증가하여 Si의 산화반응을 촉진시켜 식각속도를 증가시킴을 알 수 있었다. 산화제의 농도에 따른 식각반응속도를 조사한 결과 KIO₃, K₂Cr₂O₇의 경우는 농도가 증가함에 따라서 식각속도가 증가하였으나, KBrO₃의 경우는 농도가 증가함에 따라서 식각속도가 증가하다가 어느 농도 이상부터는 식각된 표면에 K₂SiF₆가 성장하여 식각속도가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 식각된 표면에 K₂SiF₆가 생성되는 것은 Si 표면에 생성된 정공의 농도와 관계되어 있음을 알 수 있었으며, 이로부터 표면 오염물(stain)의 형성조건을 예측할 수 있다. 또한 낮은 HF 농도에서는 식각속도가 낮게 일정히 유지되고, 높은 HF 농도에서는 식각속도가 갑자기 증가하는 것을 알 수가 있었다. 이는 HF가 활성화된 Si를 제거하는데 이용될 뿐만 아니라 분해된 HF가 산화제에 H⁺를 제공하여 산화제의 환원반응속도를 증가시켜 Si의 활성화에도 기여를 하기 때문임을 알 수 있었다. 이때, 식각반응의 활성화 에너지는 각각 9.00, 7.80, 6.80 kcal/gmol으로 KIO₃ > K₂Cr₂O₇ > KBrO₃의 순서로 감소함을 알 수 있었다.

Si 식각반응의 율속단계는 Si 표면에 생성되는 정공의 생성속도였으며, 식각반응속도식은 $E_v - E_{abs}$, 산화제와 HF의 농도 및 반응온도의 함수로 표시할 수 있었으며, 각 식각용액에 대한 반응차수를 실험적으로 구할 수 있었다.

감 사

본 연구는 전북대학교 반도체물성연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

참고문헌

- Ghandhi, S. K.: "VLSI Fabrication Principles", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 475(1983).
- Sze, S. M.: "VLSI Technology", 2nd ed., McGraw-Hill, N.Y., 424 (1985).
- Sawin, H. H.: *Solid State Technol.*, April, 211(1985).
- Downey, D. F., Bottoms, W. R. and Hanley, P. R.: *Solid State Technol.*, Feb., 121(1981).
- Booinger, D., Liga, S. and Matsumoto, O.: *Solid State Technol.*, May, 111(1984).
- Chin, B. M. and Lee, K. L.: *J. Electrochem. Soc.*, 137(2), 663 (1990).
- Vossen, J. L. and Kern, W.: "Thin Film Processes", Academic Press, 405(1978).
- Vossen, J. L. and Kern, W.: "Thin Film Processes", Academic Press, 434(1978).
- Sangwal, K.: "Etching of Crystals", North-Holland, 356(1987).
- Dymant, J. C. and Rozgonyi, G. A.: *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1346(1971).

11. Mori, Y. and Watanabe, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1510(1978).
12. O'Commor, J. M., Dvorsky, E. F., Hier, H. S. and Reif, W. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1), 190(1988).
13. Robbins, H. and Schwartz, B.: *J. Electrochem. Soc.*, **106**(6), 505 (1959); **107**(2), 108(1960); **108**(4), 365(1961); **123**(12), 1903(1976).
14. Decker, H., Pettinger, B. and Gerischer, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(6), 1336(1983).
15. Kelly, J. J. and Noyyen, P. H. L.: *Electrochem. Acta*, **29**(5), 589 (1984).
16. Gerishu, H. and Mindt, W.: *Electrochem. Acta*, **13**, 1329(1968).
17. van de Ven, J., van den Meerakker, J. E. A. M. and Kelly, J. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(12), 3020(1985).
18. Kelly, J. J., van de ven, J. and van den Meerakker, J. E. A. M.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(2), 3026(1985).
19. Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A. and Baumgartel, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(11), 3512(1990).
20. Eddowes, M. J.: *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 297(1990).
21. Seo, Y. H., Nahm, K. S. and Lee, K. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1453(1993).
22. Seo, Y. H., Nahm, K. S., Hahn, Y. B. and Kim, C. B.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **11**, 89(1994).
23. Nahm, K. S. and Seo, Y. H.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **12**, 162 (1995).
24. Dean, J. A.: "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed, McGraw-Hill Co., 6(1985).
25. Odenweller, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(8), 2457(1990).
26. Pierret, R. F. and Neudeck, G. W.: "Modular Series on Solid State Devices: I. Semiconductor Fundamental", Addison-Wesley Publishing Co., 1985.
27. Weast, R. C.: "Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., 93(1989).
28. Butter, M. A. and Ginley, D. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 228 (1978).
29. Memming, R.: "Comprehensive Treatises of Electrochemistry", Vol. 7, Plenum Press, NY, 535(1983).
30. Zhang, X. G., Collins, S. D. and Smith, R. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(5), 1561(1989).
31. Gerischer, H. and Lubke, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2782 (1988).
32. Kern, W.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(6), 1887(1990).