

도핑농도의 선택도를 이용한 국부적 다공질 실리콘의 형성

이주혁, 김성진, 이성필, 이철진*, 최복길**, 박천만***, 심관수***

경남대 전자공학과, 군산대 전기공학과*, 공주대 전기공학과**, 삼성전자(은양공장)***

E-mail: 김성진, sjk1216@hanma.kyungnam.ac.kr

Localized formation of porous silicon using doping concentration selectivity

Ju-Hyuk Lee, Seong-Jeen Kim, Sung-Phil Lee, Cheol-Jin Lee*, Bok-Gil Choi**,
Chun-Man Park***, Kwan-Soo Shim***

Kyungnam Univ., Kunsan National Univ.*, Kongju National Univ.** , Samsung
Electronics***

E-mail: Seong-Jeen Kim, sjk1216@hanma.kyungnam.ac.kr

Abstract

For porous silicon layer to be used as active layer in various devices, it is necessary to be formed locally along with a designed pattern on the wafer. However, there is still no suitable masking layer to withstand against the high concentration of HF for a time of some minutes up to some hours during the anodic process effectively. In this work, we investigated the property of selectivity between p^+ and n layers to form localized porous silicon even without a mask by the difference of the anodic I-V characteristic on the doping level and doping type. The width of the pattern made in the sample was 2 mm, and the formed porous silicon layer was observed by SEM to see the morphology on the cross section below the surface. As the result, it was found that the selectivity was reasonable for the pattern size over 100 μm .

1. 서론

다공질 실리콘에 관한 연구는 약 40 년전 Bell Lab. 의 Uhlirs에 의해 HF 용액속에서 실리콘 웨이퍼를 전기화학적으로 폴리싱하는 실험에서 기원을 찾을 수 있다. 그는 폴리싱 과정에서 표면에 나타난 흑, 갈, 적색의 변화를 단순히 산화막의 일시적인 퇴적현상으로 간주해 버렸다. 그로부터 10년이 지난 1970년대에 실리콘 집적회로상에서 벌크 실리콘보다 다공질 실리콘의 산화 속도가 빠른 점을 이용하여 소자간의 격리(isolation)를 위해 다공질 실리콘을 이용하였고 이것은 1980년대에 일본의 NTT Lab.에 의해 FIPOS(full isolation by porous oxidised Si) 공정으로 개발되었다. 이밖에도 SOI(Si-on-insulator)을 실현하는 데에도 다공질 실리콘이 사용되었다. 그러나 다공질 실리콘을 본격적으로 연구하게 된 계기는 실리콘이 간접 밴드갭 물질임에도 불구하고 1990년에 전기화학적 에칭에 의한 다공질 실리콘으로부터 가시광 루미네스스의 발견^[1]부터이다. 이때부터 다공질 실리콘의 마이크로 구조, 광전특성 및 넓은 표면적을 활용한 각종 가스센서^[2] 및 마이크로 머시닝^[3]에서 희생층(sacrificial layer)과

다양한 물리센서의 구조를 실현하는 목적으로 연구가 진행되어 왔다.

그러나 다공질 실리콘을 다양한 응용분야에 사용하기 위해서는 여전히 해결해야 과제가 많다. 특히 다공질 실리콘층을 소자의 활성층으로 이용하려면, 필요에 따라 웨이퍼상에서 국부적으로 형성해야 할 것이다. 다공질 실리콘은 강산성인 HF용액속에서 양극 반응으로 형성되기 때문에, HF용액에 저항할수 있는 특별한 마스크막이 요구된다. 지금까지 알려진 다공질 실리콘을 형성하는 과정에서 견딜수 있는 마스크막은 고분자 화합물인 포토레지스트인데 보통 10 분간 견딜수 있는 것으로 알려져 왔다. 그러나 포토레지스트의 가장자리에서 이방성 에칭이 일어나기 쉬어 언더커팅이 심하게 나타나는 문제점이 지적되어 왔다. 그리고 HF에 의한 자연 산화막의 제거나 포토레지스트의 부착을 도와주는 부착제를 사용해도 언더커팅의 효과는 감소되지 않는다는 사실이 보고되었다. 또한 P-CVD를 이용한 SiC 혹은 금과 같은 금속 마스크의 사용이 발표^[4]된 적이 있으나, 별도의 추가적인 에칭과 스트리핑과정이 요구되는 문제점이 있다. 따라서 국부적으로 다공질 실리콘을 형성하고자 할때 마스크 막을 사용하는 것이 상당히 비효율적이었다.

본 연구에서는 마스크막 사용없이도 도핑농도에 의한 반응 선택도의 차이를 이용한 국부적 다공질 형성 방법에 대해 고찰하였다. 지금까지 다공질 실리콘 형성의 선택성에 관한 연구는 독립적인 웨이퍼 상에서의 비교와 SOI를 제작하기위해 다공질 실리콘에 산화막을 형성하는 사례가 보고^[5-6]된 적은 있지만, 소자의 활성층으로 사용할 목적으로 다공질 실리콘을 국부적으로 형성시킨 사례는 거의 없었다. 그 이유는 다공질 실리콘을 국부적으로 형성하기 어렵기 때문에, 발표^[7]된 소자의 구조는 대부분 마스크를 사용하지 않고 시료의 전체 표면이 다공질 실리콘으로 덮인 구조를 이용하였기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 소자의 활성영역으로 사용하기 위해 마스크없이 다공질 실리콘을 국부적으로 형성시키고자 할 때, 불순물 종류와 도핑 농도의 차이에

따라 형성된 다공질 실리콘의 선택성을 평가하였다.

2. 실험방법

도핑농도의 차이에 의한 다공질 실리콘 형성의 선택도를 평가하기 위해서 n형 에피층위에 국부적으로 p⁺로 도핑된 구조를 갖는 시료를 제작하였다. 실리콘 기판은 비저항이 5-20 [Ωcm]의 (100) 방향의 P형 웨이퍼를 이용하였으며 웨이퍼의 뒷면은 오믹 콘택을 위해 붕소를 80KeV, $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 만큼 이온주입법으로 도핑한 후에 1000°C 에서 30분간 어닐링을 시켰다. 그리고 웨이퍼의 앞면은 매몰층(buried layer)을 형성할 때처럼 붕소를 이온주입법으로 도핑시킨 후에 표준 에피공

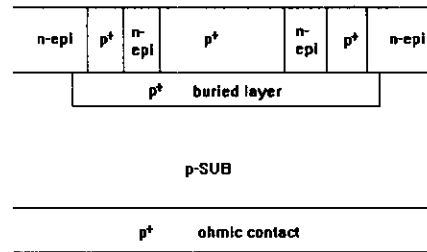


그림 1. 다공질실리콘을 형성하기전 시료의 단면도
Fig.1 Cross section of the sample before forming porous silicon

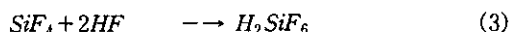
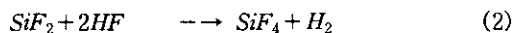
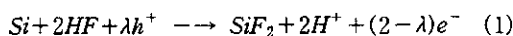
정에 의해 5 μm 정도의 두께를 갖는 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 으로 도핑된 n형 에피층을 형성하고 그위에 국부적으로 붕소를 80KeV, $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 만큼 이온주입법으로 도핑한 후에 1000°C 에서 120분간 어닐링을 통해 p⁺층을 형성하였다. 다공질 실리콘을 형성하기 전에 시료의 단면도는 그림1과 같다.

이와 같이 제작된 시료는 다공질 실리콘을 형성하기 위해, HF를 포함하는 에칭 용액이 담겨진 양극반응 셀속에서 전기화학적으로 에칭시켰다. 양극 반응과정에서 균일한 전류 분포를 얻기 위해서 기판 이면에 진공 증착 장치를 이용하여 두께 2000Å의 알루미늄을 증착하고 450 °C, 질소 분위기에서 30분간 열처리하여 오믹 접촉을 만들었다. 49wt% HF: ethanol= 7:3인 비율로 구성된 에칭 용액을 사용하였으며, 양극 반응과

정에서 발생하는 거품이 기판 표면에 고착하여 양극 반응이 불균일하게 되는 것을 방지하기 위해 초음파 발생기를 사용하였다. 그리고 전류원부터 수 mA에서 수십 mA까지 일정한 전류를 수분간 흘려서 실리콘 표면에 국부적으로 다공질 실리콘층을 형성하였다. 형성된 다공질 실리콘 시료는 잔류하는 불화수소 용액을 제거하기 위해 증류수로 10분간 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

다공질의 형성은 단결정의 실리콘 웨이퍼에 양의 전압을 인가했을 때 표면으로 이동한 정공과의 반응에 의해 다음과 같이 진행된다.



위에서 나타난 화학적 반응으로부터 실리콘 용해는 HF와 정공(h⁺)을 필요하고 반응중에 수소 기포를 발생시킨다. 이 기포는 시료와 HF용액과의 반응을 차단하기 때문에 HF의 침투성을 증가시키기 위해 15% 이상의 에탄올을 첨가해야 한다.

한편 단결정 실리콘으로부터 다공질 실리콘을 형성하는 과정에서 전해질의 HF와 에탄올의 농도, 전류밀도, 광조사 유무 및 웨이퍼 기판의 특성등은 다공성 (porosity) 및 다공(pore)의 크기, 다공질의 형태 및 다공질 표면의 결합이나 화학적 조성에 민감하게 영향을 끼친다. 또한 인가된 정전류가 흐르는 경로에 영향을 받게 되므로 시료내에서 도핑된 불순물의 분포도 중요하게 작용한다.

일반적으로 다공질 실리콘의 형성은 0.01 Ωcm 이하의 고농도의 불순물 반도체에서 쉽게 형성된다. 그리고 다공질 성장율은 전류밀도에 비례한다. 따라서 시료의 구조를 적절하게 불순물 주입농도와 불순물 타입을 조절하여 구성하면 인가된 바이어스가 순방향 혹은 역방향이 걸리게 되어 전류밀도에 큰 차이가 발생한다. 본 실험에서는 n 에피 영역은 역방향 바이어스가 걸리게 되고 p' 영역은 순방향 바이어스가 걸리게 되

므로 실리콘 표면의 p' 영역은 n 영역에 비해 다공질 성장속도가 높아, 선택적으로 다공질 실리콘을 형성시키는 방법을 이용하였다. 그림 2는 다공질 실리콘을 형성하기 위해 HF의 농도가 35%, 전류가 3 mA인 상태에서 5분간 처리한 시료의 표면 패턴을 보여준 것이다. 시료의 표면은 n과 p' 영역으로 이루어져 있으며



그림 2. 양극반응에 의해 형성된 다공질 실리콘의 표면 패턴

Fig. 2 Surface pattern of porous silicon formed by anodic reaction

다공질 실리콘이 형성된 p'의 지역(반점으로 얼룩진 지역)과 다공질 실리콘이 형성되지 않은 n지역(검게 나타난 지역)이 뚜렷하게 구분됨을 알 수 있다. 한편 내부적으로 형성된 다공질 실리콘을 평가하기 위해서 시료의 절단면을 SEM으로 관측하였다. 그림 3에서 보는 것처럼 p' 영역에서는 다공의 간격이 3-4 μm의 간격을 두고 두께가 40 μm인 균일한 다공질이 형성됨을 알 수 있었다. 반면에 그림 4에서 보는 것처럼 n 영역에서는 거의 다공질이 형성되지 않았다. p'-n사이의 경계면에서 다공질 실리콘의 형성 여부는 명확하게 구분되지 않고 서서히 변화되는 양상으로 관측되었다. 그림3과 4의 간격은 약 500 μm 정도였다. 한편 공급 전류를 10mA로 증가했을 때, 시료의 표면 패턴은 뚜렷했으며 내부적으로 다공도가 증가하는 결과가 관측되었다.

4. 결론

마스크없이 다공질 실리콘을 국부적으로 형성하기 위해 도핑농도의 선택성을 이용하였다. 일반적으로 도핑레벨에 따른 i-v특성의 독립성은 불순물 농도가 높은 지역에서만 다공질 실리콘이 형성된다. 시료는 n 에피층 위에 부분적으로 p+로 이온주입된 구조로 제작하였다. 35%의 HF용액속에서 3mA의 전류를 5분간 흘려 주었을 때, p+영역에서는 균일한 다공질 실리콘층 형성된 반면에 n영역은 거의 다공질 실리콘이 형성되지 않았다. 그러나 p+-n사이의 경계면에서 뚜렷한 차이보다는 점진적으로 변화되는 양상이 관측되었다. 이와같은 실험 결과로부터 도핑 농도의 차이에 따른 선택적 다공질 실리콘의 형성이 소자의 크기와 패턴 간격이 수백 μm 이상이 된다면 가능성을 확인하였다. 한편 소자의 패턴 크기가 줄어들 경우에도 도핑농도 차이에 의한 선택적 다공질 실리콘을 형성하기 위해서, 다양한 형성 조건에 따른 실험 결과의 축적이 요망되며, 시료를 제작할 때 도핑농도의 증가와 도핑농도의 차이를 크게 하거나 인가전류의 크기를 적절하게 조절한다면 좀더 양호한 선택적 다공질 실리콘을 형성할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett., Vol. 57 pp. 1046 - 1048 (1990)
2. G.M. O'Halloran, P.J. Trimp and P.J. French, " A porous silicon humidity sensor", Proc. 25th European Solid State Device Research Conf., Hague, pp. 347-350, Sept. (1995)
3. P. Steiner and W. Lang, "Micromachining applications of porous silicon", Thin Solid Films, Vol. 255, pp. 52-58 (1995)
4. M. Kruger, et. al., "Formation of porous silicon on patterned substrates", Thin Solid Films, Vol. 276, pp. 257-260 (1996)
5. M. Ligeon, et. al., " Application of porous silicon

formation selectivity to impurity profiling in p-type silicon substrates", J. Appl. Phys., Vol. 66, pp. 3814 - 3819 (1989)

6. Edited by J.C. Vial, "Porous Silicon Science and Technology", Springer-Verlag, published in 1995
7. A. Richter, "Design considerations and performance of adsorptive humidity sensors with capacitive readout", The 7th international conference on Solid-State Sensors and Actuators, pp. 310-313 (1994)

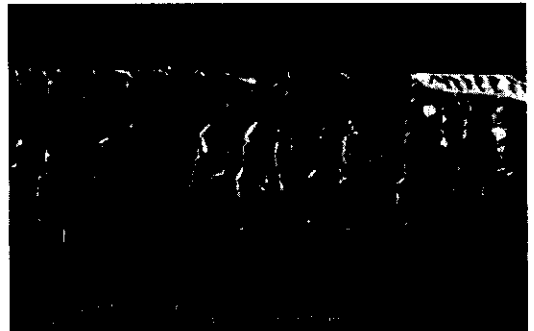


그림 3. P+ 영역에 형성된 다공질 실리콘의 SEM 사진
Fig.3 SEM photograph of porous silicon formed in p+ region

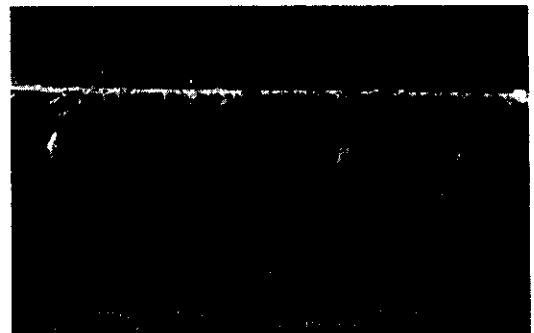


그림 4. N 영역에서 SEM 사진 (거의 다공질 실리콘이 형성되지 않음)
Fig.4 SEM photograph of n region (which porous silicon is scarcely formed)