

Dry Etching에 의해 제작된 실리콘 미세 구조물

홍석민 · 임창덕 · 조정희 · 안일신 · 김옥경

한양대학교 물리학과
(1997년 5월 19일 접수)

Silicon microstructure prepared by a dry etching

Seok Min Hong, Chang Duk Lim, Jeong Hee Cho, Il Sin An and Ok Kyung Kim

Department of Physics, Hanyang University, Ansan 425-791 Korea
(Received May 19, 1997)

요 약 - 기존의 다공질 실리콘 제작 방법인 chemical etching 방법을 병행하면서 새로운 제작 방법으로서 dry etching 기술을 적용하여 다공질 실리콘을 제작하였다. 또한, 비교를 위해 E-beam lithography 기술로 실리콘 구조물을 제작하였는데 이 경우 현재 기술상 문제로 약 0.3 μm 의 직경을 가진 구조물이 최소의 크기였다. 따라서 새로운 방법으로 4인치 wafer 위에 mask 역할을 해주는 다이아몬드 분말을 spin coater로 입힌 후 Reactive Ion Etching(RIE)방법으로 미세구조의 다공질 실리콘을 제작하였다. 다양한 조건으로 제작된 sample들의 morphology를 SEM과 AFM 등을 이용하여 분석하였고 이 morphology에 대응하는 PL스펙트럼을 측정하였다. 그 결과, 다이아몬드 분말을 이용한 dry etching방법으로 제작된 다공질 실리콘에서 수백 Å의 크기를 가진 구조를 확인할 수 있었다. 또한 dry etching 방법으로 제작된 다공질 실리콘의 PL peak의 위치가 chemical etching 방법의 다공질 실리콘의 PL peak 위치인 760 nm에 비해 높은 에너지인 590 nm로 나타났다.

Abstract - Porous silicons were prepared by dry etching as well as by chemical etching. The latter is a conventional method used by many researchers. Meanwhile, the former is a new method we developed. Also the porous silicon structure was made by E-beam lithography technique. However, due to the limit of this technique, minimum size we could produce was about 0.3 μm in diameter on silicon wafer. In a new method, the porous silicon microstructure was fabricated by using Reactive Ion Etching method after covering with diamond powder on 4 inch wafer by using spin coater. In this method, diamond powder acted as a mask. The morphology of samples prepared under many different conditions were analysed by SEM and AFM. And we measured PL spectra for the samples. Based on these results, we observed the structure of a few hundreds Å in size from porous silicon which was made by dry etching with diamond powder. Also the PL peak for these samples lied around 590 nm compared to 760 nm for chemically etched porous silicon.

1. 서 론

1956년 Uhler가 실리콘의 electropolishing을 연구하던 과정에서 다공질 실리콘(porous silicon: PS)이 처음 발견되었다. 그 후 1990년에 L. Canham이 이 물질로부터 실온에서의 photoluminescence(PL)를 발견한 후에[1], 이 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되어 매년 많은 논문이 발표되고 있다[2-7]. 그 이유로는 일단 실리콘을 기본 물질로 하고 간단한 etching기술을 이용하여 경제

적인 광전자소자 개발의 가능성에 대한 관심과 indirect band gap을 가진 실리콘으로부터 실온에서의 고효율 발광 현상에 대한 깊은 관심 때문일 것이다. 전자의 측면에서 GaAs 등의 고가 소재와 Molecular Beam Epitaxy 등의 고가장비 대신 실리콘과 단순 etching technique의 사용으로 여러 면에서 큰 고급효과가 있을 것이다. 또한 최근 Rochester 대학에서 다공질 실리콘을 이용한 LED를 제작하였다고 발표하였다[8].

다공질 실리콘으로부터의 발광현상의 관찰은 근본적

으로 왜 이러한 구조가 가시광을 고효율로 발광하는가? (PL 원인 규명)하는 문제와 이러한 구조가 실질적으로 발광소자로서의 응용이 가능한가? 라는 문제로 제기되어진다. 현재 이러한 문제에 대한 해답은 충분하지 않고 이 물질에서 발견되고 있는 모든 현상을 총괄적으로 설명하는 이론이 아직 정립되어 있지 않은 상태이다. 현재 PL에 대한 원인으로서는 실리콘 구조물이 수 nm 정도의 크기로 감소함에 따라 에너지 밴드갭의 증가로 인해 발광이 일어난다는 quantum confinement effect라는 주장과[9-11] 실리콘 표면에 존재하는 수소나 산소화합물이 발광의 원인이라는 surface chemistry effect라는 이론이 지배적이다[7,12,13]. 이렇게 명확한 결론에 도달하지 못하는 것은 다공질 실리콘의 복잡성때문에 발생된다고 생각되므로 다공질 실리콘의 구조적(pore의 크기, 분포 및 깊이, pore간의 연결정도), 전기적, 광학적 특성에 대한 종합적인 연구가 필요하다.

다공질 실리콘의 제작 방법에는 HF 용액을 기초로 하는 electrochemistry를 이용하는 방법이 주로 연구되었고 lithography 기술을 이용하는 방법이 있다[14,15]. 전자의 경우는 가장 보편적인 방법으로서 그 제작 방법과 과정이 GaAs 등의 다른 광소자용 물질에 비해 저렴하고 간단하기 때문에 연구의 관심도가 크다. 후자의 경우 균등한 크기를 가진 구조물을 제작할 수 있다는 장점이 있지만 그 실행 비용의 부담이 크고 장비의 resolution limit의 문제로 구조물의 크기가 제한되는 단점이 있다.

본 연구에서는 PS의 제작에 있어서 기존의 화학적인 방법을 병행하면서 E-beam lithography 기술을 사용하여 다공질 실리콘을 제작하였고, 새로운 제작 방법으로서 diamond powder를 이용한 다공질 실리콘의 제작을 시도하였다. 4인치 웨이퍼(p-type) 위에 mask 역할을 해주는 diamond powder를 spin coator로 입힌 후 Reactive Ion Etching(RIE) 방법으로 다공질 실리콘을 제작하였고 Scanning Electron Microscopy(SEM)와 Atomic Force Microscopy(AFM) 등을 이용하여 pore의 크기, 분포 및 깊이를 분석하고 488 nm Ar laser와 monochromator system을 사용하여 분석한 morphology에 대응하는 luminescence를 측정하였다. 또한 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)를 이용한 다공질 실리콘의 표면 분석을 통하여 표면층의 성분들과 PL peak와의 관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Electrochemical etching을 이용한 silicon 구조물 제작

양공들이 p-type 실리콘에서는 다수캐리어로 존재하기 때문에 주로 p-type(111) crystalline silicon wafer를 사용한다. 그리고 사용한 wafer 이면에는 금속 전극을 증착시키고, 전면은 불산수용액에 노출시킨 후 이 전해질과 금속 전극 사이에 전류를 일정시간 흘림으로써 전해질에 노출된 실리콘 웨이퍼 표면에 pore층을 형성한다.

본 실험에서는 p-type(111)실리콘 웨이퍼에 evaporator장비를 이용하여 알루미늄을 증착시켜 양극으로 사용하였고 음극으로는 백금을 이용하여 다양한 조건하에서 sample을 제작하였다. HF와 ethanol의 합성비의 조정과 함께 전류밀도 및 etching time을 바꾸어 가며 여러 차례에 걸쳐 실험하여 미세구조가 다른 sample을 제작하였고 농도가 진한 HF를 사용하기 때문에 테프론으로 cell을 만들고 fume hood속에서 작업을 하였다.

2.2 E-beam Lithography 기술을 이용한 방법

본 실험에서는 E-beam lithography기술을 이용하여 가능한 최소 선폭과 미세 그물 구조를 가진 다공질 실리콘 제작을 시도하였다. 우선 CAD program[Cadence Opus 3]을 이용하여 $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$ 부터 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 크기의 dot pattern을 형성한 다음 E-beam lithography 공정 과정을 실행하였다. 이 때 사용한 PR은 Sal601ER-7였고 두께는 5000 \AA 였다. soft baking후 EBMF 10.5 E-beam lithography 장비를 사용해 500 pA 와 $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 dose로 expose후 post baking과 1분 40초 동안 develop한 후 증류수에서 rinse하였다. 120°C 에서 2분동안 hard baking후 DRIE284를 사용하여 He(50 sccm) 가스와 SF₆(5 sccm)로 150 W의 RF power에서 dry etching을 하였다. 이 경우 압력은 200 mTorr였고 etch rate는 $100 \text{ \AA}/\text{s}$ 였다.

2.3 Dry etching 방법을 이용한 실리콘 구조물 제작

본 실험에서는 다공질 구조의 제작에 있어서 새로운 dry etching방법을 사용하여 가능한 화학적인 효과를 배제하였다. 우선 p-type(111) 4인치 웨이퍼 위에 dry etching할 때 mask의 역할을 해주는 다이아몬드 분말을 웨이퍼 위에 도포시키고 RIE dry etching장비[RIE 80 plasmatech.]를 사용하여 다공질 구조를 제작하였다. 다이아몬드 분말은 그 크기의 분포가 가장 작은 $0 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 를 이용하였고 다이아몬드 입자가 표면에 잘 흡착되도록 하기 위하여 도포하기전에 솜방망이를 이용하여

Table 1. The conditions of dry etching

Etching gas	RF power (W)	Flow rate (sccm)	Working pressure (mTorr)	Etching time (min.)
SF ₆	100	50	100	1

끌고루 scratch하였다. 도포는 슝방망이를 이용하여 문질러 가는 방법과 spin coating을 이용하여 증류수, alcohol, HMDS를 용매로 도포시키는 방법을 도입하였다. 이 etching 조건을 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 논의

3.1 다공질 실리콘의 morphology

본 실험에서 3가지 방법으로 제작된 다공질 실리콘의 미세구조를 살펴보기 위해 SEM과 AFM을 이용하여 제작된 sample의 표면을 조사하였다.

25% HF 농도에서 electrochemical etching방법으로 제작된 sample의 표면구조를 SEM과 AFM으로 조사한 결과 SEM으로 확인되는 submicron 크기의 구조물의 비교로서는 큰 차이점을 찾을 수 없지만 AFM 사진을 비교해 볼 때 20 mA/cm²의 전류밀도로 electrochemical etching한 표면이 전반적으로 날카로운 형상을 보이고 있다. 수십 Å 되는 다공질 실리콘 구조물들은 나타나지 않지만, 10 mA/cm²으로 etching한 sample과 비교해 볼 때 전류 밀도가 높은 것이 거친 재질감으로 미세구조물이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 1은 E-beam lithography로 제작된 0.3 μm와 0.2 μm의 resist pattern의 AFM 사진이다. resist의 pattern이 어느 정도 나왔지만 etching과 develop과정에서 이 pattern들이 잘 견뎌주지 못하였다. 하지만 성공적으로 제작한 0.5 μm pattern의 경우 oxidation-strip 과정을 반복하여 실리콘 구조물의 크기 변화를 측정한 결과 Fig. 2에서 보이는 바와

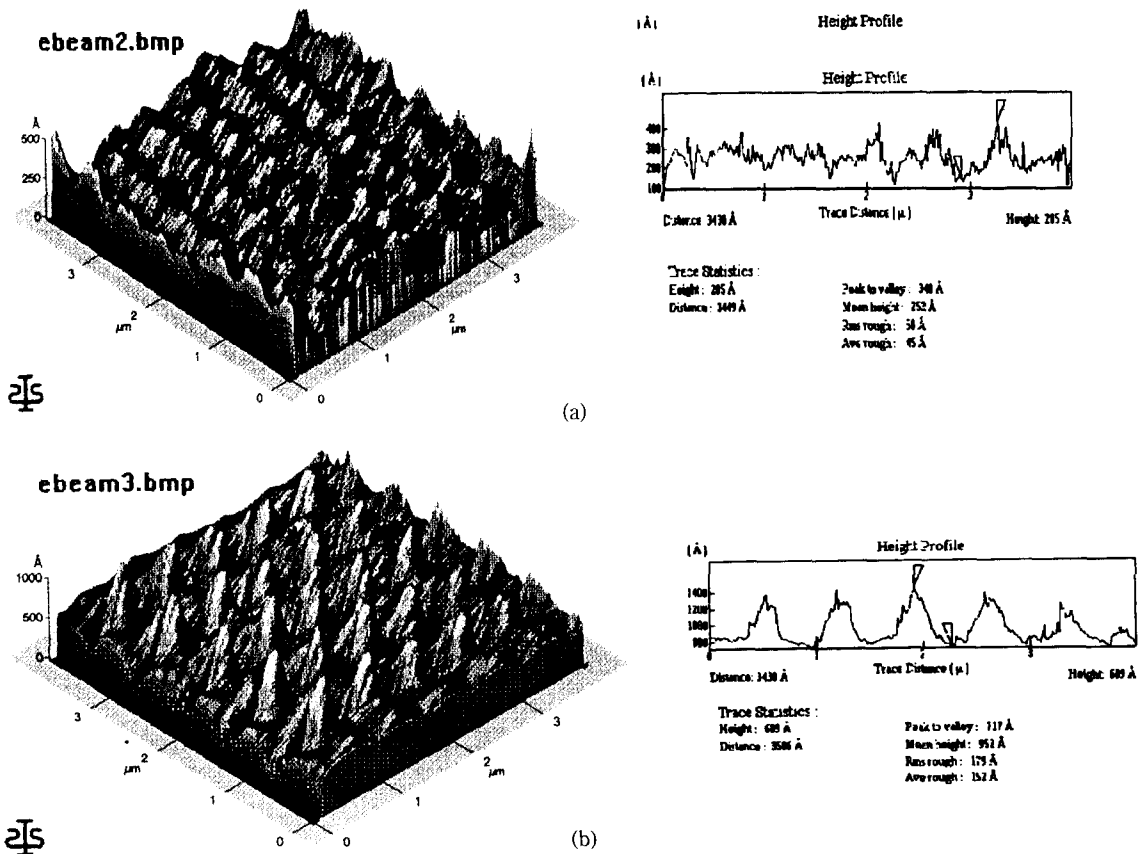


Fig. 1. AFM image of resist pattern by E-beam lithography (a) 0.2 μm (b) 0.3 μm.

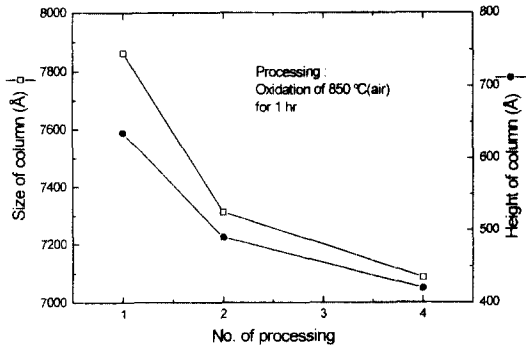


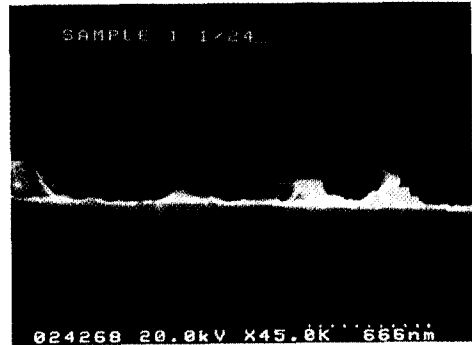
Fig. 2. Decreasing in height and width of silicon column by oxidation-strip processing.

같이 그 크기가 일률적으로 줄어들음을 확인할 수 있었다.

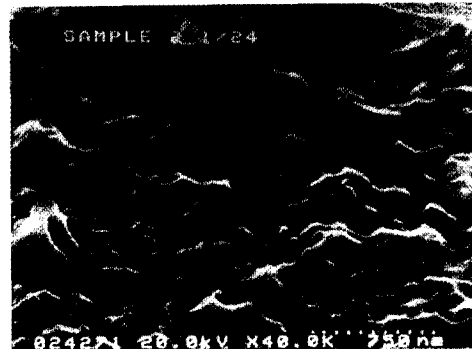
다이아몬드 분말을 이용한 RIE dry etching 방법으로 제작한 실리콘 구조물에 대한 SEM 사진이 Fig. 3에 나타나 있다. 이 그림에서 보여 지듯이 크고 작은 산 모양의 실리콘 기둥들이 많이 형성되어 있는데, 수백 Å의 크기를 가진 것이 대부분을 이루고 있다. 또한 (b)와 (c)에서 몇몇의 기둥 위에는 아직도 다이아몬드 입자가 남아 있는 곳이 보이는데 이것은 다이아몬드 입자가 etching에 대해 마스크의 역할을 잘 해주고 있다는 것을 나타낸다. 특히 (b)에서 다이아몬드 입자가 더 자세히 보이는데 이는 용매로 사용한 증류수가 etching 동안 입자를 더 잘 잡아주고 있기 때문이라 보인다. spin-coating의 경우 용매로 사용한 증류수, alcohol, HMDS에 대해서는 명확한 차이가 없었다.

3.2 PL 스펙트럼

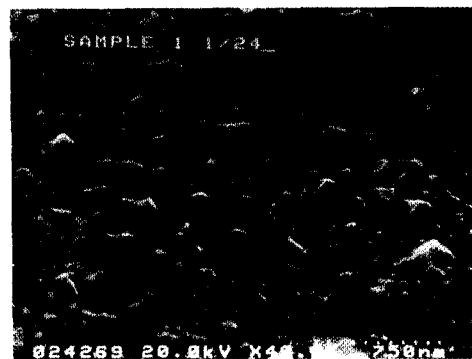
Fig. 4은 electrochemical etching 방법에서 제작 조건에 따라 준비된 sample의 PL 스펙트럼을 나타낸 것인데 세 종류의 집단으로 분류가 가능하다. 즉, 730 nm에서 강한 PL을 보이는 집단(20 mA/cm² 전류밀도)과 760 nm 근처의 상대적으로 약한 PL을 보이는 집단(10 mA/cm² 전류밀도), 그리고 PL이 관측되지 않는 집단이다. 두 집단의 PL peak의 위치를 비교해보면, 전류 밀도가 커질 때 PL peak의 위치가 짧은 파장 쪽에 있음을 알 수 있다. 이것은 전류 밀도가 다공질 실리콘의 구조, 특히 실리콘 구조물의 크기에 영향을 미친다는 것을 보여준다. 낮은 HF 농도에 대해 50 mA/cm²로 전류 밀도가 증가함에도 불구하고 PL이 나타나지 않았다. 이 사실로 HF의 농도가 중요한 실험 조건임을 말해주고 있는데, 다공질 실리콘 제작을 위한 효과적인 etching 과정이 진행되기



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM image of porous silicon by RIE on diamond powder (a) cross sectional view using Q-tip (b) 45° tilting view using spin-coater (c) 45° tilting view using Q-tip.

위해서는 어느정도 충분한 HF의 양이 필요하다.

Fig. 5에서는 다이아몬드 분말을 이용한 RIE dry etching 방법으로 제작한 sample의 PL을 측정된 결과를 보여준다. Etching 바로 후의 sample에서 약한 PL이 측정되었다. 여기서 주목할만한 것은 그 PL peak의 위치가 electrochemical etching으로 제작된 sample의 PL peak

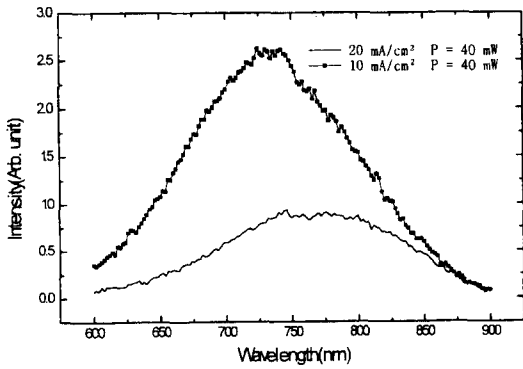


Fig. 4. PL spectrum of the samples by electrochemical etching (a) in 10 mA/cm² (b) in 20 mA/cm².

위치와는 달리 상당히 높은 에너지인 약 590 nm에 나타나고 있다는 것이다. 이 sample을 HF에 약 1분 정도 담갔다가 측정하니 PL의 intensity가 상당히 증가하였고 PL peak의 위치가 변하지 않았다. 이것은 다이아몬드 분말을 사용한 etching과정에서 상당히 작은 구조물들이 많이 형성되었고, 추가의 HF treatment에서는 어느 정도의 etching이 더 진행되었기 때문이라고 본다.

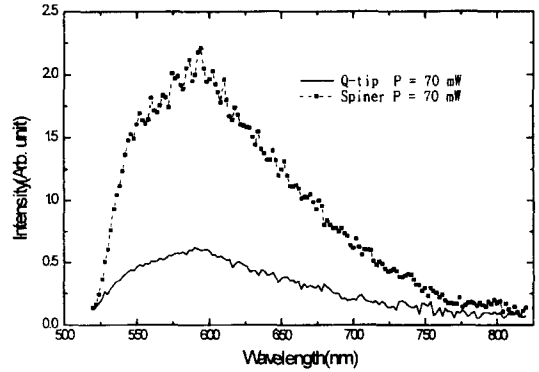


Fig. 5. PL spectrum of the samples by RIE on diamond powder (a) using Q-tip (b) using spin-coater.

3.3 FTIR 스펙트럼

본 실험에서 electrochemical etching 방법으로 제작된 다공질 실리콘 sample의 PL peak 위치와 다이아몬드 분말을 이용한 dry etching 방법으로 제작한 다공질 실리콘 sample의 PL peak 위치를 비교해 보면 후자의 sample에서 PL peak의 위치가 상당히 blueshift 되어 있다. 이러한 원인이 다공질 실리콘의 표면 성분에 기인하는지를 조

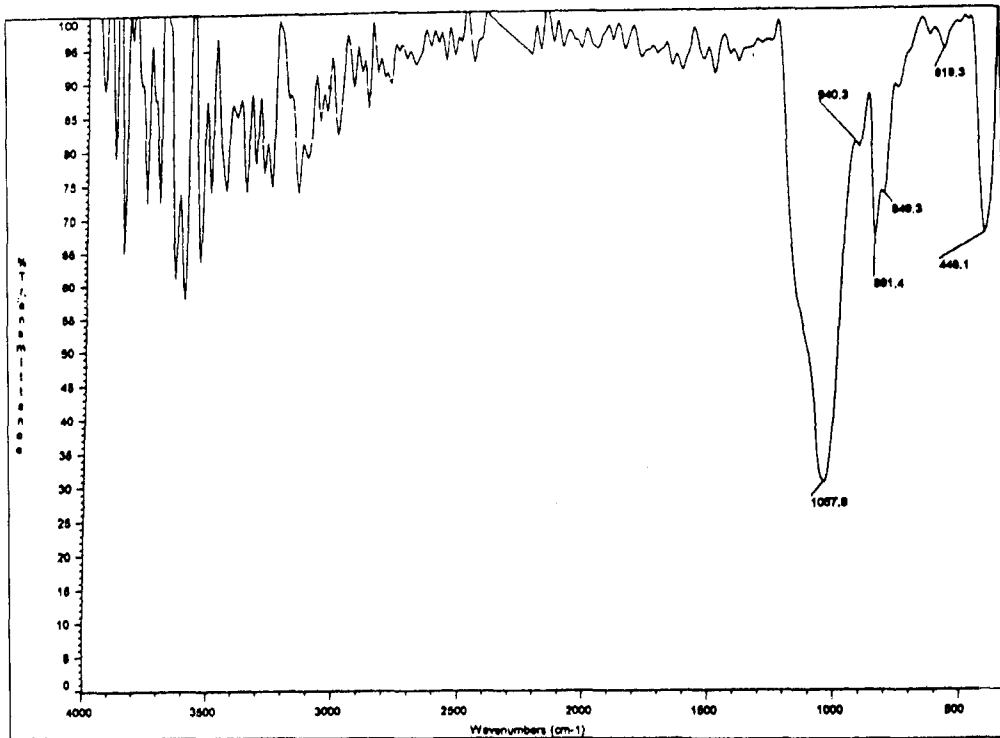


Fig. 6. FTIR spectrum of samples by using electrochemical etching method.

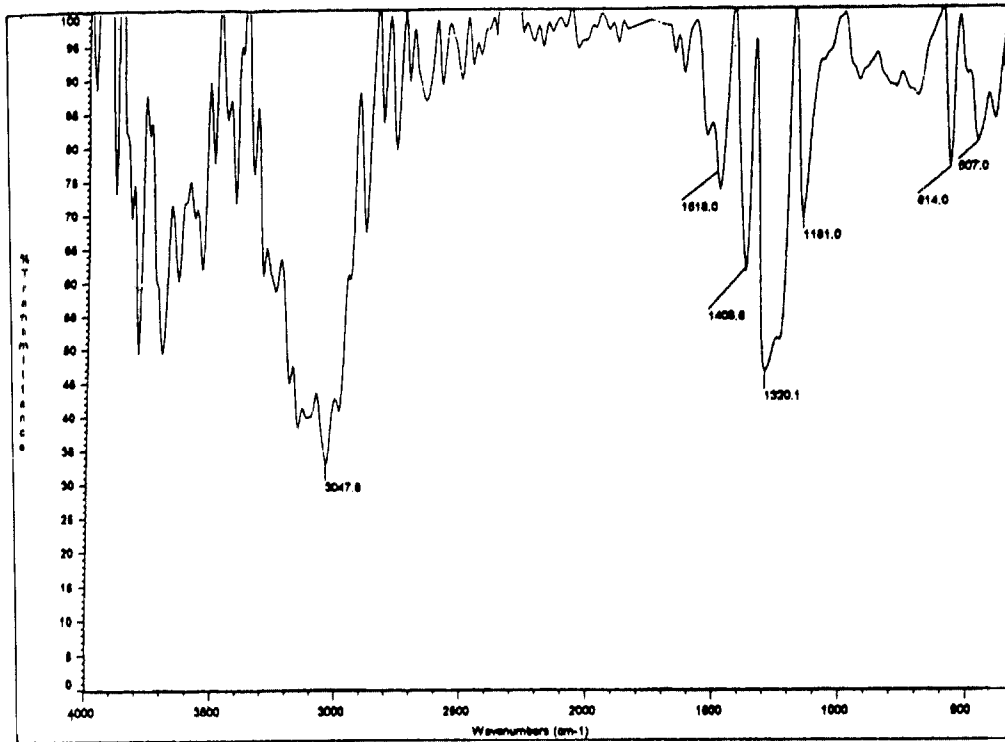


Fig. 7. FTIR spectrum of samples by RIE on diamond powder.

사하기 위하여 FTIR을 이용하여 그 효과를 관찰하였다.

Fig. 6는 electrochemical etching으로 제작한 다공질 실리콘의 FTIR 스펙트럼이고 Fig. 7은 다이아몬드를 이용한 다공질 실리콘의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다. 후자의 경우 1314 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} 근처에서 carbon bond에 의한 peak가 나타나는데 이것은 다이아몬드가 etching되면서 생성된 것이다. 또한 3053.1 cm^{-1} 에서 C-H bond도 나타난다. 전자의 경우 1057.9 cm^{-1} 에서 Si-O-Si bond가 우세한데 이는 electrochemical etching에 의한 다공질 실리콘에서 보이는 경우와 일치한다. 특이한 것은 다이아몬드를 이용한 sample에서만 1300 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} 부근에서 peak가 관측되었고 이는 Si-CH₃ bond라 확인되는데 Si-C bond에 의해 blueshift되었다고 해석되며, 실제 다공질 SiC의 경우 2.6-2.7 eV에서 PL peak가 관측되었다고 보고된바 있다[16].

4. 결 론

Electrochemical etching을 이용한 방법으로 다공질 실

리콘을 제작한 경우에는 불산의 농도가 pore의 형성에 중요한 역할을 하고 전류 밀도는 실리콘 구조물의 크기에 관련이 있었음을 알 수 있었다. E-beam lithography를 이용한 방법에서는 다른 방법으로 제작된 실리콘 구조물에 비해 균등한 크기의 구조물이 형성되었고 oxidation-strip과정으로 구조물의 크기를 일정하게 축소시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 다이아몬드 분말을 마스크로 하는 dry etching방법에서는 수백 Å의 크기를 가진 실리콘 구조물들을 많이 형성할 수 있었고, 특히 electrochemical etching방법으로 제작한 다공질 실리콘에 비해 높은 에너지에서의 발광을 보여주어 고효율의 다공질 실리콘의 제작 방법으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 이 새로운 방법은 HF를 사용하는 electrochemical etching 방법보다 더 안전하고 단순한데 크기 조건을 위해 다이아몬드 분말의 더 미세적 분류, 표면에의 흡착 및 분포도 조건에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구 조성비에 의해

수행되었습니다. 또한 PL 측정과 porous silicon 전반에 걸쳐 많은 도움을 주신 경희대학교 물리학과 최석호 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(10), 1046 (1990).
2. Zhe Chuan FENG, Raphael TSU, *Porous Silicon*, World Scientific, 1994.
3. Peter C. Searson, John M. Macaulay, Frances M. Ross, *J. Appl. Phys.*, Vol. **72**(1), 253 (1992).
4. P. C. Searson, J. M. Macaulay, S. M. Prokes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **139**(11), 3373 (1972).
5. V. Lehmann, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **58**(8), 856 (1990).
6. Philippe M. Fauchet, *Material Research Society*, University of Rochester, (1993).
7. S. M. Prokes, *J. Appl. Phys.*, Vol. **73**(1), 407 (1993).
8. K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttaguta and P. M. Fauchet, *Nature*, Vol. 384(28 Nov.), 338 (1996).
9. L. Tsybeskov, P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1983 (1994).
10. V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(8), 856 (1991).
11. I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent and P. A. Badoz, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(10), 1155 (1993).
12. G. D. Sanders, Y. Chang, *Phys. Rev.*, **B45**, 9202 (1992).
13. J. M. Lavine, S. P. Sawan, Y. T. Shieh and A. J. Bellezza, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(10), 1099 (1993).
14. Xi-Mao Bao and Hai-Qiang Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(16), 2246 (1994).
15. D. C. Benschel, L. T. Canham and S. Ossicini, *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures.*, Kluwer Academic Publishers., 1993.
16. Yoshihiko Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(2), 226 (1994).