

다공성 실리콘의 산화로부터 얻은 다공성 실리카의 산화에 대한 분석

고영대[†]

Analysis on Oxidation of Porous Silica Obtained from Thermal Oxidation of Porous Silicon

Young-Dae Koh[†]

Abstract

Oxidation behaviors of porous silicon were investigated by the measurement of area of SiO₂ vibrational peaks in FT-IR spectra during thermal oxidation of porous silicon at corresponding temperatures. Visible photoluminescent porous silicon samples were obtained from an electrochemical etch of n-type silicon of resistivity between 1-10 Ω/cm. The etching solution was prepared by adding an equal volume of pure ethanol to an aqueous solution of HF. The porous silicon was illuminated with a 300 W tungsten lamp for the duration of etch. Etching was carried out as a two-electrode galvanostatic procedure at applied current density of 200 mA/cm² for 5 min. The porosity of samples prepared was about 80%. After formation of porous silicon, the samples were thermally oxidized at 100°C, 200°C, 300°C, and 400°C, respectively. The growth rate of SiO₂ layer of porous silicon was investigated by using FT-IR spectroscopy. The effect of oxidation of porous silicon was presented.

Key words : Oxidation, Porous, Silica, Silicon

1. 서 론

다공성 실리콘은 실리콘을 전기화학적으로 식각하여 얻을 수 있는 나노구조물로서 그 광학적 특성이 매우 독특하여 현재 많이 연구되고 있는 나노 소재이다. 다공성 실리콘의 응용분야로는 화학신경제 등과 같은 독가스로부터 탄저균^[1] 까지 다양하게 감지할 수 있는 화학센서 및 바이오센서로 응용될 수 있다. 다공성 실리콘이 센서로 사용되기 위하여 다공성 실리콘 표면의 안정성은 매우 중요하여 다공성 실리콘 표면의 산화에 관한 연구도 많이 보고되었다.^[2]

1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 발광성을 발견한 이래로, 이 분야는 화학, 물리학적으로 매우 광범위하게 응용되고 있다.^[3] 다공성 실리콘은 나노구조로 이루어진 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기

공과 나노미터 스케일의 광 발광성과 광 반사성이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다.^[4] 다공성 실리콘 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크로 까지 조절이 가능하며, 전류, dopant 및 HF의 양과 형태 (n, p)에 따라 달라진다.^[5]

다공성 실리콘은 염기성 용액에서도 형성되며^[6] 이렇게 제작된 다공성 실리콘은 바이오센서 및 DNA 센서로도 가능하다고 보고된바 있다.^[7-12] 광 발광성의 광학적 특성을 갖는 n-type 다공성 실리콘의 경우 이유는 아직도 분명하지 않지만 나노구조의 다공성 실리콘에 있는 실리콘 나노입자에 기인하여 발광현상이 일어난다고 보고되어있다. 이번 연구의 목적은 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 부식시켜 다공성 실리콘을 만든 후 다공성 실리콘 표면이 온도에 따라 산화될 때 SiO₂ 형성 속도를 FT-IR을 이용하여 알아보는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 다공성 실리콘의 제조

n-type의 실리콘 웨이퍼 (P doped, <100>, 1~10 mΩ-

인천광역시 남동구 고잔동 645-10 남동공단 76B-11L OhSung (Nam-Dong Ind. Zone 76BL11LT 645-10 Go-Jan Dong, Nam-Dong Gu, Incheon, Korea)

[†]Corresponding author: ydkoh@oschem.co.kr
(Received : September 1, 2010, Revised : September 17, 2010,
Accepted : September 27, 2010)

cm, Siltronix, Inc)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 정 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 통하여 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 1 : 1의 부피비로 준비하였다.

전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였으며, 양극으로는 백금 (Pt) 선을 음극으로는 알루미늄(Al) foil을 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질질을 제거하기 위해 에탄올로 2~3회 세척 후, 질소 가스로 건조시켜 준비하였다.

준비된 실리콘 웨이퍼를 Teflon cell에 고정시킨다. Teflon cell에 고정시킨 웨이퍼에 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 전류를 가해줌으로써 식각을 한다. 식각 조건은 300 W 백열등 하에서 200 mA의 전류로 5분 동안 식각하였다. 식각이 완료된 후 식각 용매를 제거하고 나서, 불순물을 제거하기 위해 다공성 실리콘의 표면을 에탄올로 2~3회 씻어준다. 다공성 실리콘 표면을 N_2 gas를 이용해 건조시킨 후 제작된 다공성 실리콘을 Teflon cell에서 분리한다.

2.2. 광학측정기계와 데이터 측정

제작된 다공성 실리콘과 열적 산화된 다공성 실리콘의 표면을 FT-IR spectrometer(NICOLET 5700)를 이용하여 조사하였으며, 특히 산화정도는 SiO_2 의 진동수인 1200 cm^{-1} 에서 피크의 성장률을 측정하였다. 열적 산화 시 이용된 오븐으로는 furnace 6270을 사용하였다. 제작된 광학이미지의 광발광성 측정은 LS-450 (380 nm LED)과 optical microscope가 장착된 CCD spectrometer (Ocean Optics, USB-2000)를 이용하여 측정할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

상기의 실험조건으로 제작된 다공성 실리콘의 광 발광성을 그림 1에 나타내었다. 여기파장으로 480 nm를 이용하였을 때 680 nm에서 발광성을 보여 주었다.

제작된 다공성 실리콘의 표면을 FE-SEM으로 측정하여 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 다공성 실리콘의 표면이 매우 고르게 형성되었다는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 3은 다공성 실리콘을 200°C 에서 산화를 시켰을 때 FT-IR 스펙트럼이다. 상온에서 하루 간격으로

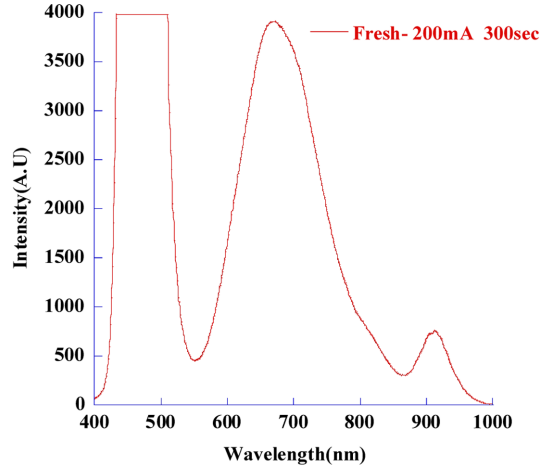


그림 1. 제작된 다공성 실리콘의 발광 스펙트럼.
Fig. 1. Photoluminescence spectrum of freshly etched porous silicon.

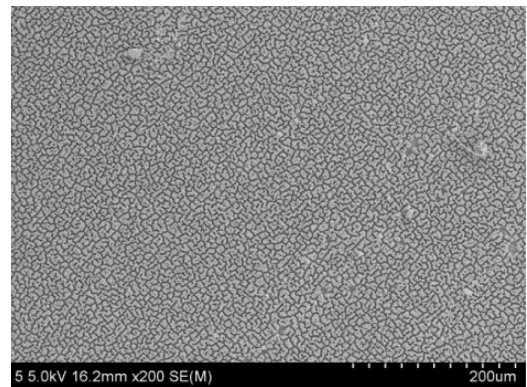


그림 2. 준비된 다공성 실리콘 표면의 FE-SEM 사진.
Fig. 2. FE-SEM image of porous silicon surface prepared.

상화를 시키면서 다공성 실리콘의 표면을 관찰 하였다. 상온에서는 1200 cm^{-1} 진동수에서 Si-O 피크가 매우 느리게 증가하는 것을 보아 산화반응이 상온에서는 매우 느리게 진행되는 것을 알 수 있었다. 그러나 200°C 에서는 그림 3에서 보는 바와 같이 1200 cm^{-1} 진동수에서 Si-O 피크가 매우 빠르게 증가하였으며 이는 고온에서는 열적 산화 속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 특히 SiO 가 형성되는 속도는 60분까지는 매우 빠른 속도로 형성이 되지만 그 이후에서는 SiO 의 형성 속도가 느려진다는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 다른 온도인 100°C 와 300°C 에서도 유사하게 관찰 되었다.

더 나아가 상온과 200°C 에서의 FT-IR 스펙트럼을 비교해 볼 때 상온에서의 다공성 실리콘의 산화는 그

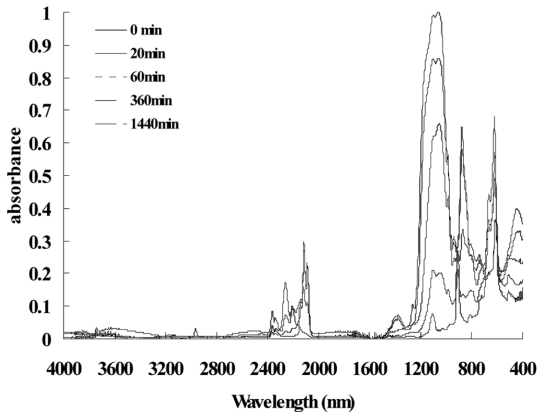


그림 3. 200°C에서 시간에 따라 산화를 시킨 다공성 실리콘의 FT-IR 스펙트럼.
Fig. 3. FT-IR spectra of porous silicon surface during thermal oxidation at 200°C.

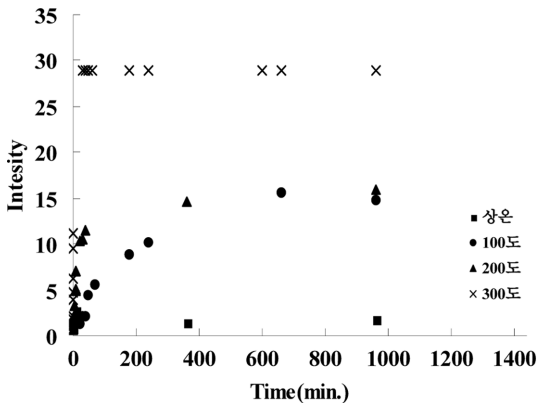


그림 4. FT-IR 스펙트럼에서 각 산화 온도에서의 시간에 따른 Si-O 피크의 세기의 변화.
Fig. 4. Change of intensities of Si-O peak according to times at corresponding temperatures in FT-IR spectra.

표면의 분자 진동을 나타내는 Si-H (2100 cm^{-1}), Si-H₂ ($2105, 2120, 2125\text{ cm}^{-1}$), 그리고 Si-H₃ (2140 cm^{-1})의 피크가 미량 감소하는 것을 알 수 있으나 열적 산화 시에는 이러한 피크들이 거의 사라졌으며 새로운 분자 진동을 나타내는 OSi-H (2240 cm^{-1})의 진동 피크가 형성되어 증가하였다. 이는 산화가 초기에는 표면의 실리콘에만 산화 되어 Si-O-Si구조를 형성하지 않지만 높은 온도에서는 표면 밑의 실리콘 구조도 산화된다는 증거를 나타낸다.

그림 4는 Si-O의 진동수인 1200 cm^{-1} 에서 나타나는 진동피크의 세기를 상온, 100°C, 200°C, 그리고 300°C에서 각각 측정하여 도표로 나타낸 것이다. 그림에서

보는 바와 같이 상온에서는 Si-O 진동피크의 세기가 증가하는 속도가 매우 미비하지만 열적 산화를 시키게 되면 Si-O의 형성속도가 매우 빠르게 증가함을 확인하였다. 상온에서는 일정한 속도를 가지고 증가하지만 100°C, 200°C, 그리고 300°C에서는 지수승배 만큼 빠르게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 독특한 사항은 100°C 및 200°C에서의 산화와 300°C에서의 산화가 다르다는 점이다. 100°C 및 200°C에서는 어느 정도 산화층이 증가하다가 멈추지만 300°C에서는 약 2배 이상의 산화층이 형성됨을 알 수 있었다. 이것은 아마도 온도에 따른 산화 메커니즘이 다른 것에 기인된다고 사료된다.^[1]

2100 cm^{-1} 의 Si-H의 진동에 대한 피크 세기는 감소하였는데 이는 다공성 실리콘 웨이퍼의 표면에 결합에 있는 Si-H가 SiO로 산화되기 때문에 감소한다. 상온에서는 산화 속도가 매우 작으므로 Si-H의 감소가 매우 작다는 것을 알 수 있지만 열적 산화를 시키면 상온에서 보다 감소 속도가 매우 크다는 것을 확인 하였다. 그러나 SiO의 생성 속도가 온도에 따라 다르듯이 Si-H의 감소 속도도 온도에 따라 다르다는 것을 확인하였다. Si-H의 감소 또한 상온에서는 일정한 속도로 감소하였지만 100°C, 200°C, 그리고 300°C에서는 급격히 감소하였다. 특이할 만한 사항은 300°C의 경우 30초 이내에서 Si-H 피크가 모두 사라졌음을 관찰 하였다. Si-H는 상온에서는 96.71% 100°C에서는 36.9%, 200°C에서는 6.1% 그리고 300°C에서는 11.8%정도 남아 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

300 W 백열등 하에서 200 mA의 전류로 5분 동안 식각한 다공성 실리콘은 여기파장으로 480 nm를 이용하였을 때 680 nm에서 발광성을 보여 주었으며 다공성 실리콘의 표면이 매우 고르게 형성되었다. 다공성 실리콘 표면이 온도에 따라 산화될 때 SiO₂ 형성속도를 FT-IR을 이용하여 알아보았으며 상온에서는 산화반응이 매우 느리게 진행되고 200°C에서는 열적 산화 속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있었다. 또한 SiO가 형성되는 속도는 60분 까지는 매우 빠른 속도로 형성이 되지만 그 이후에서는 SiO의 형성 속도가 느려진다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] F. P. Mathew and E. C. Alocilja, "Porous silicon-

- based biosensor for pathogen detection”, *Biosens. Bioelectron.* Vol. 20, p. 1661, 2005.
- [2] A. E. Kordas, K. George and T. F. Leppavuori, “Thermal Oxidation of Porous Silicon: Study on Reaction Kinetics”, *S. J. Phys. Chem. B.* Vol. 108 p. 12744, 2004.
- [3] H. Diesinger, A. Bsiesy and R. Heino, “Nano-structuring of silicon and porous silicon by photo-etching using near field optics”, *Phys. Stat. Sol.* Vol. 197 p. 565 2003.
- [4] L. Canham, “Properties of Porous Silicon”, Ed. EMIS Datareviews, INSPEC London, Vol. 18, p. 358, 1997.
- [5] Xiao, C. Boukherroub, R. Wojtyk, J. T. C. Wayner and D. D. M. Luong, “Structure Characterization of Porous Silicon Layers Based on a Theoretical Analysis”, *Langmuir* Vol. 18, p. 4165, 2002.
- [6] D. Hamm, T. Sakka and Y. H. Ogata, “Etching of porous silicon in basic solution”, *Phys. Stat. Sol.* Vol. 197, p. 179, 2003.
- [7] A. Janshoff, K. P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S. Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, “Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization, and applications in biosensing”, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120, p. 12116. 1998.
- [8] S. Yoshioka and S. Takayangi, “Detection of hepatitis C virus by polymerase chain reaction and response to interferon-therapy: Relationship to genotypes of hepatitis C virus”, *Appl. Phys.* Vol. 4, p. 828, 1965.
- [9] S. Yoshioka, “Development and Differences of Intestinal Flora in the Neonatal Period in Breast-Fed and Bottle-Fed Infants”, *Philips Res. Rep. Netherlands.* Vol. 24, p. 299, 1969.
- [10] S. Liu, C. Palsule, S. Yi and S. Gangopadhyay, “Characterization of stain-etched porous silicon”, *Phys. Rev.* Vol. 49, p. 10318, 1994.
- [11] M. Kruger, M. Marso, M. G. Berger, M. Thonissen, S. Billat, R. Loo, W. Reetz, H. Luth, S. Hilbrich, R. Arens-Fischer and P. Grosse, “Color-Sensitive Photodetector Based on Porous Silicon Superlattices”, *Thin Solid Films*, Vol. 297, p. 244, 1995.
- [12] V. S. Y. Lin, K. Motesharei, K. P. S. Dansil, M. J. Sailor and M. R. Ghadiri, “A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor”, *Science*, Vol. 278, p. 840, 1997.