Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 16, No. 1, 2013, 1-8
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2013.16.1.1

총 설

MAC Etch를 이용한 Si 나노 구조 제조

오일환*

금오공과대학교 응용화학과

(2013년 1월 21일 접수 : 2013년 1월 31일 채택)

Silicon Nanostructures Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon

Ilwhan Oh*

Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701 Korea

(Received January 21, 2013 : Accepted January 31, 2013)

초 록

본 총설에서는 Si 비등방성 식각(anisotropic etching) 공정인 metal-assisted chemical etching (MAC etch 혹은 MACE) 분야 기본 원리, 중요 변수, 그리고 최근 연구 성과들을 정리하였다. 1990년에 최초로 Si 표면에 금속 촉매를 증착한 후 H_2O_2/HF 기반 식각을 진행하면 용액 중에서도 비등방성 식각을 통해 다양한 고종횡비(high aspect ratio) 나노구조를 형성할 수 있다는 것이 밝혀 졌다. 고가의 진공기반 장비가 필요한 건식 식각에 비해, 습식 식각을 통해서도 상대적으로 간편하고 경제적으로 종횡비가 큰 Si 마이크로/나노 구조를 만들 수 있게 되었다. 초기 연구들을 통해 MAC etch중 산화제가 촉매에 의해 환원되고, 촉매/Si 계면 근처의 Si 원자들이 선택적으로 식각/용해되어 수직 방향으로 촉매가 Si 기판을 파고 들어가며 비등방성 식각이 발생함이 밝혀졌다. MAC etch에 영향을 미치는 중요 변수로는 금속 촉매의 종류 및 모양, 식각액의 조성, Si기판의 도핑 농도이다. 또한 본 총설은 MAC etch에 의해 형성된 Si 나노 구조를 이용한 태양전지, 수소 연료, 리튬 이온 전지 등의 응용 분야를 다루었다.

Abstract : This review article summarizes metal-assisted chemical etching (MAC etch or MACE), an anisotropic etching method for Si, and describes principles, main factors, and recent achievements in literature. In 1990, it was discovered that, with metal catalyst on surface and H_2O_2/HF as etchant, Si substrate can be etched anisotropically, in even in solution. In contrast to high-cost vacuum-based dry etching methods, MAC etch enables to fabricate a variety of high aspect ratio nanostructures through wet etching process.

Keywords : Metal-assisted chemical etching, MAC etch, Si nanowire

1. 서 론

Si은 지구상 두 번째로 풍부한 원소이며, 현대 산업에서 가장 널리 사용되는 반도체 물질이다. 마이크로 전자소자, 태양전지 등의 기반이 되는 물질이기 때문에 그 물리적, 화학적 성질이 반도체 재료 중 가장 광범위하게 연구되었다.[1)] Si 공정은 결정 성장(crystal growth), 불순물 첨가(doping), 식각(etching) 등을 포함한다. 이 중 식각 공정은 식각 매질의 상(phase)에 따라 습식 식각(wet etching)과 건식 식각(dry etching)으로 구분된다. 건식 식각에서는 Deep reactive-ion etching(DRIE) 등 장비에서 직진성 플라즈마를 이용하

*E-mail: ioh@kumoh.ac.kr

으로 비등방성(anisotropic) 식각을 나타낸다. 즉, 수직 방향으로 선택적으로 식각되면서 종횡비(aspect ratio)가 큰 나노 미터에서 마이크로 미터 크기를 갖는 구멍(hole), 메사(mesa), 선(wire) 등의 구조가 생성된다. 반면에, 습식 식각은 기판과 매질 사이의 식각 경계(etching front)가 반구형으로 확장되는 등방성 식각(isotropic etching)을 나타난다.

1990년 Li and Bohn에 의해 Si 표면에 금속을 증착한 후 습식 식각을 진행하면 습식 식각에서도 비등방성 식각이 가능하다는 것을 보였고, 이러한 현상을 이른바 metal-assisted chemical etching(MAC etch 혹은 MACE)라고 불렀다.† 일반적으로 고가의 진공기반 장비가 필요한 건식 식각에 비해, 습식 식각을 통해서도 상대적으로 간편하고 경제적으로 종횡비가 큰 Si 마이크로/나노 구조를 만들 수 있게 되었다. 최초 발견 이후 이 MAC etch 현상과 그 응용 분야에 대한 관심이 크게 증가하여 현재까지 약 150편의 관련 논문이 출간되었다.

MAC etch에 대해 2011년 이미 포괄적인 총설이 출간되었다.[2,3] Huang 논문은 MAC etch의 자세한 메커니즘과 중요한 파라미터를 설명하고 포괄적으로 문헌을 정리하였고,[3] Li 논문에서는 태양 에너지 변환이라는 응용분야에 집중하였다.[2] 본 총설에서는 MAC etch의 기본적인 원리를 설명하고 핵심적인 실험변수들을 살펴본 후, 기존 총설들 이후 최근 보고들을 정리하였다.

2. MAC etch의 기본 원리 및 메커니즘

일반적으로 Si을 화학적으로 식각하기 위해서는 산화제(oxidant)와 산화물 제거제를 혼합한 용액을 사용한다. 예로써 HNO_3(산화제)와 HF(SiO_2 제거제)의 혼합액은 Si 표면 세정제로 널리 사용된다. 이러한 식각 용액은 대부분 습식 식각 양식을 따라 등방성 식각을 나타낸다. 반면 MAC etch에서는 비등방성 식각이 진행되어 식각의 결과로 높은 종횡비를 갖는 Si 나노 구조가 생성된다. 비등방성 식각을 일으키는 핵심적인 요소는 Si 표면상 존재하는 금속 촉매이다. MAC etch에서, Si 표면은 식각을 진행하기 전에 촉매로 덮히게 된다(Fig. 1 참조). 가장 널리 사용되는 촉매는 Au, Ag, Pt 등 귀금속(precious metal) 혹은 주화 금속(coinage metal)이며, 금속 나노입자가 화학적 혹은 물리적으로 Si 전면에 증착된 형태이거나 리소그래피(lithogrphay) 등을 사용하여 원하는 패턴이 형성된 모양일 수도 있다. 금속촉매가 덮힌 Si 시편을 산화제와 산화물 제거제가 혼합된 식각액에 담그면 식각 공정이 즉시 시작된다. 가장 널리 사용되는 산화제/산화물 제거제는 H_2O_2/HF이다. Fig. 1(C)에 나타낸 바와 같이 MAC etch가 진행됨에 따라 금속 촉매와 Si 사이의 계면에서만 선택적으로 Si 식각 및 용해가 일어나고 금속 나노입자 촉매가 수직 아래 방향으로 파고들면서 Si에 구멍(hole)을 낸다. 이 구멍의 크기 및 모양이 금속 나노입자의 것과 같으며 금속 촉매가 일종의 주형(template)으로 작용한다. 이 금속 촉매의 크기와 모양을 제어함으로써(예를 들어 리소그래피를 이용하여) 최종 식각 결과물이 나노홀(nanohole), 나노선(nanowire) 등이 되도록 조절할 수 있다. 금속 촉매에 대해 아래 3.1절에 더 자세히 기술하였다.

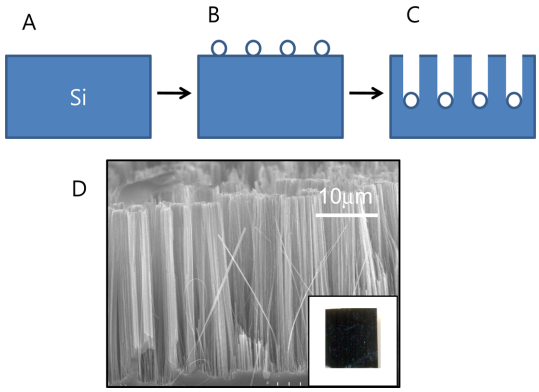

Fig. 1. (A) Bare Si substrate before metal deposition (B) Metal nanoparticles are deposited onto the Si substrate. (C) After metal-assisted chemical etching, Si substrate is etched by metal nanoparticles, resulting in high aspect ratio Si nanostructure (D) Si nanowire array fabricated by metal-catalyzed chemical etching imaged with scanning electron microscope. Inset: photograph of ~10 mm × 10 mm sample of SiNW with low reflection.

Fig. 2에 금속 촉매/Si 계면 영역을 확대하여 MAC etch의 기본적인 원리를 나타내었다. 금속 촉매가 덮이지 않은 bare Si 표면에서 산화제(O)인 H_2O_2가 환원되는 속도는 매우 작다. 따라서 H_2O_2/HF 식각액 속 Si의 식각 속도는 무시할 만큼 작다. 반면 Si 표면 상에 Au, Ag, Pt 등의 금속 촉매가 존재하는 경우, 다음 반응과 같이 H_2O_2가 촉매표면에서 전자를 전달 받아 환원된다.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1)$$

†엄밀하게 말하면 표면상 금속 입자가 화학 반응의 촉매로 작용하므로 metal-catalyzed chemical etching이 더 정확한 용어이겠으나, 이 분야 연구자들이 현재까지 가장 널리 사용하는 metal-assisted chemical etching (MAC etch)를 본 논문에서도 사용하였다.

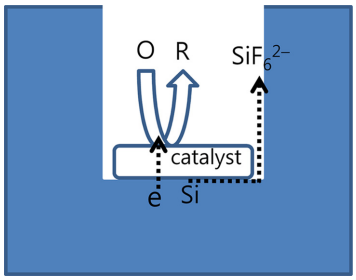

Fig. 2. Mechanism for Mac etch.

덧붙여서, 실제 MAC etch가 진행될 때 수소 기포가 생성되는 것이 관찰되므로 반응식 (1)과 더불어 상대적으로 속도는 느리지만 다음과 같은 수소 환원반응이 진행되는 것으로 보인다.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad (2)$$

환원반응과 동시에 금속 촉매 바로 아래, 즉 금속 촉매 입자와 Si 사이 계면에서 전자 전달(electron transfer)이 일어나고 HF에 의해 Si이 SiF_6^{2-} 로 녹아 나가며 Si 이 식각 된다.

$$Si + 6F^- \rightarrow SiF_6^{2-} + 4e^- \quad (3)$$

결과적으로 MAC etch 과정은 환원반응과 산화반응이 동시에 쌍을 이루어 일어나는 일종의 마이크로 전지(micro galvanic cell)라고 볼 수 있다. 이 때 금속 촉매와 공간적으로 가까운 곳에 있는 Si 원자가 전자를 내어 산화되며 녹아 나가기 때문에 Si의 국부 식각(localized etching)이 일어 난다. 전자 전달에 수반되는 물질 이동(mass transfer)이 일어나는데, 즉 촉매/Si 계면을 따라 벌크 용액(bulk solution) 속의 HF가 들어가고 식각 생성물인 SiF_6^{2-} 가 나온다. Geyer 등의 최근 결과에 따르면, MAC etch 초기에 금속 촉매 바로 아래에 기공성(porous) Si 층이 생성되어 물질 이동을 촉진시킨다.[4)]

Si 식각이 진행됨에 따라 금속 나노 입자가 Si 기판 속으로 파고 들어 가는데, 이것이 비등방성 식각을 유도하는 근본 원인이다. 일정 시간 동안 비등방성 식각이 진행되면 높은 종횡비를 갖는 Si 나노 구조가 생성된다. 나노 구조의 수직 방향 길이는 식각 시간으로 조절할 수 있다. 최종적으로 사용된 금속 나노 촉매를 적절한 식각액으로 제거하면(예를 들어 HNO_3로 Ag를 용해시킴) Si 나노 구조가 완성된다.

3. 중요 변수

MAC etch는 금속 촉매에 의한 산화제의 환원, 촉매/Si 계면에서 전자 전달, Si 식각, 및 물질 이동이 동시에 진행되는 과정이다. 아래에서는 MAC etch에 영향을 미치는 중요한 변수 및 실험 조건들 몇 가지를 살펴 본다.

3.1. 금속 촉매에 의한 효과

Si 기판 위에 금속 촉매를 증착하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 첫번 째는 진공 기반 증착인데, 열적 증착(thermal evaporation), 전자선 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering)과 같은 고진공 장비를 이용하는 것이다. 고품질의 금속 박막을 정밀한 두께로 증착할 수 있는 장점이 있다. 두 번째 방법은 용액 증착 방법인데, 전기 도금 (electrodeposition), 무전해 도금(electroless deposition), 자기조립법(self assembly) 등 전기화학적으로 금속이온을 환원시켜 Si 표면 위에 도금시키거나 용매에 분산된 금속 나노 입자를 Si 표면 위에 고정시킨다. 고가의 복잡한 진공 증착 방법에 비해 상대적으로 간단하고 저비용인 것이 장점이다.

무전해 도금에서는 일반적으로 Si 시편을 금속 이온(M^{n+})과 HF가 섞인 도금액이 담궈 준다. 그러면 다음과 같은 갈바니 교환 반응(galvanic exchange)이 일어난다:

$$4Si + n\,M^{n+} + 24F^- \rightarrow 4SiF_6^{2-} + n\,M\ (\text{deposited}) \quad (4)$$

즉, Si이 전자를 내며 산화되어 녹아 나가는 동시에 금속이온이 전자를 받아 환원되어 Si 기판 위에 나노 입자로 증착된다. 금속이온의 농도 및 도금액에 Si 기판을 담그는 시간을 조절하여 금속 박막의 두께를 조절할 수 있다.

한가지 흥미로운 것은 위의 무전해 도금의 과정 자체가 MAC etch의 일종이라는 것이다. 위에서 언급된 산화제/산화물 제거제 쌍인 H_2O_2/HF 대신에 M^{n+}/HF가 이용되고 M^{n+}가 산화제의 역할을 한다. Si 식각과 금속 촉매의 증착이 동시에 일어나는데, 금속이 계속 성장하여 가시(dendrite) 구조를 이루게 된다. 금속 촉매의 증착과 Si 식각이 동시에 일어나기 때문에 이러한 방식을 one-step MAC etch라고 부를 수 있으며,[5)] 금속 촉매 증착과 식각 과정이 분리된 방식을 two-step MAC etch라 부를 수 있다. one-step MAC etch에서는 금속 촉매의 구조를 제어하기 힘든 반면, two-step MAC etch에서는 금속 증착과정에서 정밀하고 다양하게 금속 촉매의 구조 및 모양을 조절할 수 있다.

일반적으로 금속 나노 입자는 촉매로 작용하기 때문에 반응에 참여하지 않지만 경우에 따라 MAC etch가 진행되는 동안 그 크기/위치가 변화하는 것이 보고되었다. 예를 들어, 상대적으로 산화되기 쉬운 Ag

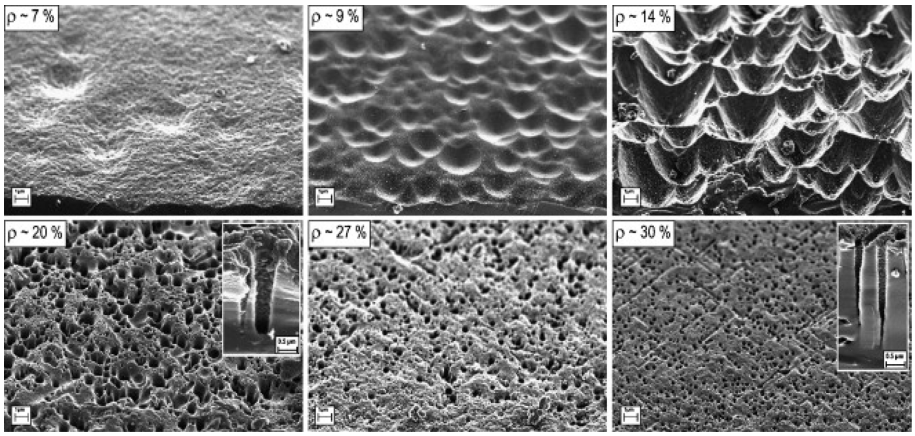

Fig. 3. SEM images (at 45 degree) of p-Si (100) samples after HF/H_2O_2 etching for different ρ values.[12)]

의 경우 식각 과정 중 용해되거나 재증착되는 것으로 알려져 있다.[6)] 또한, 금속 촉매의 모양을 전자빔 리소그래피를 이용하여 정교하게 조절하면, 나사형(spiral) 혹은 나선형(helical) 모양의 3차원 구조도 제작이 가능하다.[7-11)]

3.2. 식각액에 의한 효과

식각액의 농도 및 HF/ H_2O_2의 비율이 식각 속도 및 생성되는 Si 나노 구조의 표면 형태 (morphology)에 영향을 미친다.[12)] 식각액 중 HF의 몰분율 ρ는 다음과 같이 정의된다.

$$\rho = [HF]/([HF] + [H_2O_2]) \quad (5)$$

즉 ρ 값이 클 수록 HF의 농도가 상대적으로 진하고, 반대로 ρ 값이 작을 수록 H_2O_2의 농도가 상대적으로 진하다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이, ρ 값이 MAC etch 후 Si의 표면 형태에 결정적인 영향을 미친다. $0.7 < \rho < 1.0$ 일 때 식각 결과는 곧은 기공 모양을 나타낸다. $0.2 < \rho < 0.7$ 일 때 기공 벽면의 기울기가 수직에서 벗어나 기울어진 꼬깔 모양을 나타낸다. 즉, 기공의 입구가 기공 바닥보다 넓다. $\rho < 0.3$ 일 때 식각 결과는 마이크로 크기의 웅덩이 모양을 나타낸다 (Fig. 3).

ρ 값이 클 때, 즉 $[HF] >> [H_2O_2]$일 때, 일련의 반응 중에서 반응속도 결정 단계(rate-determining step)는 H_2O_2의 환원반응이 된다. H_2O_2 환원이 느리게 진행되므로, H_2O_2 환원에 필요한 전자는 촉매/Si 계면의 국부적인 영역으로부터 충분히 조달되고, 따라서 촉매 입자아래에 놓인 Si만이 식각되어 곧은 기공이 형성된다. 그런데, ρ 값이 작아질 수록($\rho < 0.7$) H_2O_2의 환원 속도가 증가하여 이에 필요한 전자가 촉매/Si 계면

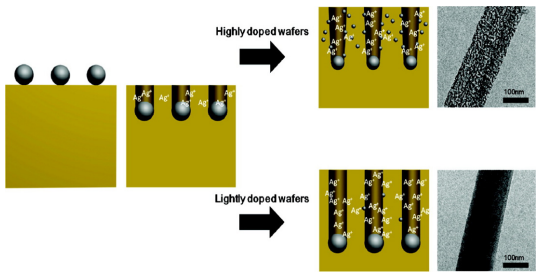

Fig. 4. Control of pore wall morphology.[14)]

에서뿐 아니라 거리가 떨어진 기공 벽면에서도 공급된다. 따라서 촉매 입자 아래 뿐 아니라 Si 기공 벽면도 식각되어 결과적으로 벽면이 기울어진 기공이 형성된다.

추가적으로, 고도핑(highly doped) n^+-Si에 대한 Zhong 등의 연구에서, H_2O_2의 농도가 높을 수록 생성된 나노선의 표면이 거칠어짐이 관찰되었다[13,14)](Fig. 4). 예를 들면, 0.1 M H_2O_2에서 식각된 Si은 매끄러운 나노선이 되지만, 0.3 M H_2O_2에서 식각하면 기공성 Si 나노선이 생성된다. 이 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 식각 과정 중 촉매로 사용되는Ag 나노입자 중 일부가 H_2O_2에 의해 산화되어 Ag^+로 녹아 나오게 되는데, 나노 기공을 따라 확산하는 중 기공 벽면의 Si을 식각하여 Ag^0로 재증착 후 다시 촉매로 작용하여 기공성 벽면을 만든다. H_2O_2의 농도가 높을 수록 Ag^+의 농도 역시 증가하여 이러한 효과가 커진다.

3.3. Si 기판 재료에 의한 영향

Si에 포함된 도핑 종류(doping type) 및 도핑 농도(doping level)가 MAC etch에서 식각 속도 및 Si 나

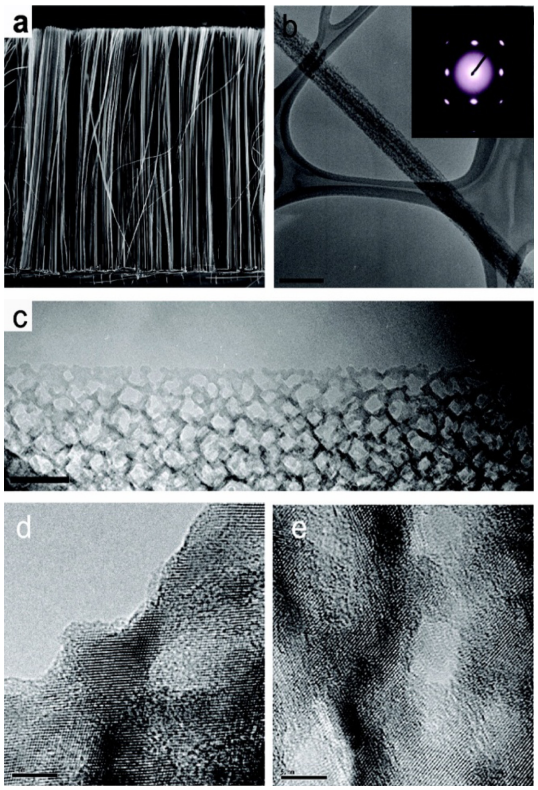

Fig. 5. Structural characterization of electrolessly etched porous silicon nanowires. (a) A cross-sectional SEM of the porous nanowire array. The nanowires are vertically oriented and part of a monolithic silicon crystal including the remaining wafer from which they were etched (< 0.005 Ω cm wafers). (b, c) TEM micrographs of the porous nanowire from which the SAED (panel b inset) pattern was obtained. The diffraction pattern indicates the nanowire is single crystalline (d and e). Phase contrast TEM images of the silicon lattice surrounding pores near the surface and in the interior of the nanowire, respectively. Note that the crystal lattice is as thin as several nanometers at points and is continuous around the pores. Scale bars are 10 μm, 200 nm, 50 nm, 5 nm and 5 nm, respectively.[18)]

노 구조의 표면 형태(morphology)에 영향을 준다. 일반적으로 도핑 농도가 높을 수록 감소한다. 예를 들면 동일 조건에서 p^--Si(10 Ω cm) 기판은 p^+-Si(0.01 Ω cm) 기판보다 약 1.5배 빠르게 식각된다고 보고되었다.[15)] 또한 p형 Si이 n형 Si에 비해 느리게 식각되며, 이것은 (100)나 (111) 등 결정방향에 관계없이 유효하다.[16)]

한편 도핑 농도가 높을 수록 생성된 나노 구조의 표면이 거칠어 지고 결국에는 Si 나노선 자체가 기공성을 띈다.[16,17)] 예를 들어 비저항 ~0.005 Ω cm의 높게 도핑된(highly doped) p형 Si을 HF/Ag^+에서 식각하여 생성된 Si 나노선은 그 표면이 나노 기공으로 거칠어 진다[18)](Fig. 5). 이러한 현상은 두 가지로 설명된다. 첫째는 Si 내 도핑 농도가 커서 캐리어(carrier) 농도가 커지면 촉매/Si 지점에서 멀리 떨어진 기공 벽면으로부터도 전자가 공급될 수 있어서 기공 벽면에 기공 생성을 촉진시킨다.[15)] 둘째로 높게 도핑된 Si의 경우 결핍층(depletion layer)의 두께와 장벽 높이(barrier height)가 상대적으로 작기 때문에 상대적으로 전자 전달 속도가 빠르다. 또한 불순물 원자가 일종의 핵형성 위치(nucleation site)로 작용해 Si이 식각 될 때 그 표면을 거칠게 만든다.[18)]

4. 최근 연구 및 응용 분야

4.1. 태양 에너지 변환

MAC etch에 의해 형성된 Si 나노 구조는 다양하고 유용한 광학적 성질을 보이고, 특히 다수의 최근 연구들이 태양 전지에 대한 응용 가능성 보이고 있다.[19-24)] Si 나노선을 이용한 태양 에너지 변환에 관해서는 Peng and Lee의 논문에 포괄적으로 정리되었다.[24)] MAC etch에 의해 형성된 Si 나노선은 그 지름이 수십~수백 nm 정도이고, 또한 이러한 나노선들이 수백 nm 간격으로 촘촘한 배열(array)을 이루고 있다. 나노선 배열 간격이 가시광선의 파장과 비슷하기 때문에 입사된 빛의 산란을 촉진시켜 빛의 반사를 최소화 한다(anti-reflection). Wan 등의 연구에서 Si 표면을 Au 나노입자로 MAC etch 시켜서 표면을 거칠게 만

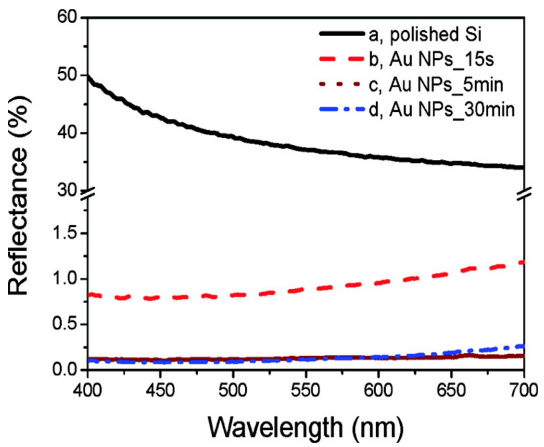

Fig. 6. Reflectance spectra of the surfaces of (a) polished (solid line) and (b-d) sub-wavelength textured Si wafers. The Au NPs were deposited on the Si wafer for 15 s (b, dashed line), 5 min (c, dotted line), and 30 min (d, dashed dotted line) and then etched in the HF/H_2O_2 solution for 20 min in the dark.[21)]

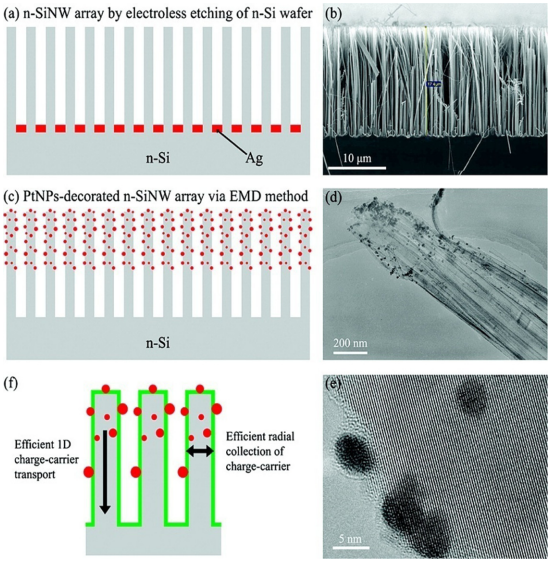

Fig. 7. (a, c) Schematic of PtNP-decorated n-SiNW arrays prepared by aqueous electroless etching of silicon and electroless metal deposition. (b) Cross-sectional SEM of as-prepared Si nanowire array; dendritic Ag can be observed inside the SiNWs array. (d) Low-magnification TEM image of PtNP-decorated n-SiNWs showing PtNPs on the wire surface. (e) High-resolution TEM image of PtNP-decorated SiNW, revealing a PtNP diameter of ~5 nm. (f) Aside from excellent light absorption and efficient radial charge-carrier collection, SiNWs have direct 1D electronic pathways allowing for efficient 1D charge-carrier transport along the length of every wire. The red dots denote PtNPs on a n-SiNW surface and the green layer denotes the space charge layer formed owing to the conformal contact between silicon and electrolyte.[22)]

들었을 때(surface texturing) 입사광의 반사도가 크게 줄어들었다[21)](Fig. 6).

MAC etch의 결과 Si 표면에 Si 나노선이 매우 촘촘하게 배열되어 있으므로 그 표면적이 평면 Si에 비해 상당히 증가한다. 일반적으로 태양전지의 표면적이 너무 클 경우 표면에서 캐리어 재결합 (recombination) 속도가 증가하여 광전류와 광전변환 효율이 감소할 수 있다. 그러나 반도체/전해질 계면의 경우 Si 나노선의 넓은 표면적이 긍정적으로 작용할 수 있다. 예로써 Peng 등은 MAC etch로 제작된 Si 나노선 구조에 Pt 나노입자 촉매를 입힌 후 광전기화학적 태양전지 (photoelectrochemical solar cell)을 제작하였다(Fig. 7). 이러한 Si 나노선을 이용한 태양전지는 평면 Si 보다 우수한 성능을 보였으며 8.14%의 광전변환효율을 나타내었다.[22)]

또한 MAC etch에 의해 형성된 Si 나노선 배열 구조는 태양 수소 에너지 변환에 이용되었다. Oh 등의 연구에서 Si 나노선을 이용하여 물분해를 통해 수소를 생산하는 광전기화학 연구가 수행되었다. Si 나노선은 평면 Si 에 비해 향상된 광전압(photovoltage)를 보이며, 이는 Si 나노선의 큰 표면적에 따른 과전압 감소, 이

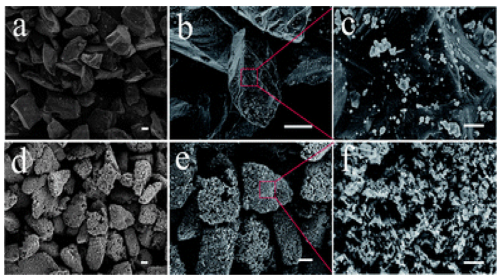

Fig. 8. SEM images of (a-c): Ag coated silicon micron-particles and (d-f): Ag@porous silicon micronparticles. Scale bars are 10 μm, 10 μm, 1 μm, 10 μm, 10 μm, and 1 μm, respectively.[26)]

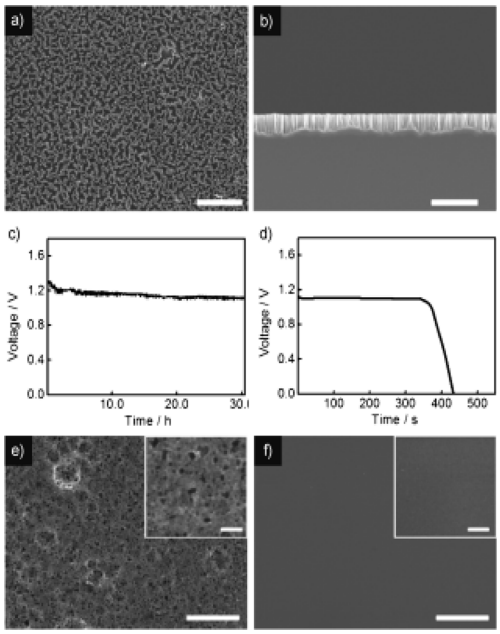

Fig. 9. (a) Top-view SEM image of the silicon wafer after surface modification. (b) Cross-sectional view SEM image of the silicon wafer after surface modification. (c) Galvanostatic discharge curve of a modified silicon-air battery. The discharge current density is 0.05 mA cm^{-2}. (d) Galvanostatic discharge curve of an unmodified silicon-air battery. The discharge current density is 0.05 mA cm^{-2}. (e)Top-view SEM image of modified silicon after discharge. (f) Top-view SEM image of unmodified silicon after discharge. The main scale bars are 5 μm, and the scale bars in the insets are 1 μm.[28]

온 흡착에 따른 페르미 준위 이동에 원인이 있다고 보았다.[25)]

4.2. 배터리

리튬 이온 배터리(lithium ion battery) 에서 Si 재료는 그 이론적 리튬 용량이 흑연(graphite)에 비해 약 10배 이상 되어 차세대 음극 재료로 주목 받고 있다. 그러나 Si에 Li삽입될 때 300% 이상의 부피변화가 있어 균열(crack)과 분쇄(pulverization)가 생기는 심각한 문제를 안고 있다. 또한 도핑되지 않은 Si의 낮은 전도도 문제도 Si 음극에 기반한 배터리의 성능을 저하시키는 요인이다. 이러한 문제에 대한 해결하기 위해 Si 마이크로 입자를 MAC etch를 통해 식각하여 일종의 3차원 나노기공 구조를 도입하였다(Fig. 8). 이렇게 제작된 기공성 Si 재료는 Li 충·방전시 기공이 부피 변화에 완충작용을 해 배터리의 성능과 주기 수명(cycle life)가 향상되었다. 또한 MAC etch 사용된 Ag 나노입자가 Si 입자 내에서 전도도를 높이는 역할도 한다.[26,27)]

한편 MAC etch를 통해 생성된 Si 나노선 구조는 Si-공기 배터리에도 이용되었다.[28)] 통상의 Si 재료의 경우 비 HF 계열 전해액을 사용하면 쉽게 부동막(passivation layer)이 형성되어 출력전압이 급격히 감소한다(Fig. 9(d)). Zhong 등에 따르면 MAC etch에 의해 형성된 Si 나노선을 Si-공기 배터리의 음극으로 사용할 경우 부동화에 따른 전압 감소가 없이 수십 시간 동안 방전이 가능하였다. 이러한 성능 향상은 Si 나노선의 표면적이 충분히 크기 때문에 알칼리 전해질에서 Si 전극이 산화되면서 생기는 $Si(OH)_4$가 SiO_2로 부동화되기 전에 전해질로 녹아나가도록 하기 때문이다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임

참고문헌

1. X. G. Zhang, “Electrochemistry of Silicon and Its Oxide”, Kluwer, New York (2001).
2. X. L. Li, ‘Metal Assisted Chemical Etching for High Aspect Ratio Nanostructures: A Review of Characteristics and Applications in Photovoltaics’, *Curr. Opin. Sol. State & Mater. Sci.*, **16**, 71 (2012).
3. Z. P. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gosele, ‘Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review’, *Adv. Mater.*, **23**, 285 (2011).
4. N. Geyer, B. Fuhrmann, Z. P. Huang, J. de Boor, H. S. Leipner, and P. Werner, ‘Model for the Mass Transport during Metal-Assisted Chemical Etching with Contiguous Metal Films As Catalysts’, *J. Phys. Chem.*, *C* **116**, 13446 (2012).
5. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, and J. Zhu, ‘Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition’, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 127 (2003).
6. K. Tsujino and M. Matsumura, ‘Boring Deep Cylindrical Nanoholes in Silicon Using Silver Nanoparticles as a Catalyst’, *Adv. Mater.*, **17**, 1045 (2005).
7. O. J. Hildreth, W. Lin, and C. P. Wong, ‘Effect of Catalyst Shape and Etchant Composition on Etching Direction in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon to Fabricate 3D Nanostructures’, *Acs Nano*, **3**, 4033 (2009).
8. K. Rykaczewski, O. J. Hildreth, D. Kulkarni, M. R. Henry, S. K. Kim, C. P. Wong, V. V. Tsukruk and A. G. Fedorov, ‘Mask less and Resist-Free Rapid Prototyping of Three-Dimensional Structures Through Electron Beam Induced Deposition (EBID) of Carbon in Combination with Metal-Assisted Chemical Etching (MaCE) of Silicon’, *ACS App. Mater. & Inter.*, **2**, 969 (2010).
9. O. J. Hildreth, D. Brown, and C. P. Wong, ‘3D Out-of-Plane Rotational Etching with Pinned Catalysts in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon’, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3119 (2011).
10. K. Rykaczewski, O. J. Hildreth, C. P. Wong, A. G. Fedorov, and J. H. J. Scott, ‘Guided Three-Dimensional Catalyst Folding during Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon’, *Nano Lett.*, **11**, 2369 (2011).
11. K. Rykaczewski, O. J. Hildreth, C. P. Wong, A. G. Fedorov, and J. H. J. Scott, ‘Directed 2D-to-3D Pattern Transfer Method for Controlled Fabrication of Topologically Complex 3D Features in Silicon’, *Adv. Mater.*, **23**, 659 (2011).
12. C. Chartier, S. Bastide, and C. Levy-Clement, ‘Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in HF/H_2O_2’, *Electrochim. Acta*, **53**, 5509 (2008).
13. Y. Q. Qu, L. Liao, Y. J. Li, H. Zhang, Y. Huang, and X. F. Duan, ‘Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires’, *Nano Lett.*, **9**, 4539 (2009).
14. X. Zhong, Y. Qu, Y.-C. Lin, L. Liao, and X. Duan, ‘Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires’, *ACS Appl. Mater. & Inter.*, **3**, 261 (2011).
15. S. Cruz, A. Honig-Dorville, and J. Muller, ‘Fabrication and Optimization of Porous Silicon Substrates for Diffusion Membrane Applications’, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C418 (2005).
16. M.-L. Zhang, K.-Q. Peng, X. Fan, J.-S. Jie, R.-Q. Zhang, S.-T. Lee, and N.-B. Wong, ‘Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching’, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4444 (2008).
17. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang,

'Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires', *Nature*, **451**, 163 (2008).
18. A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang, and P. Yang, 'Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires', *Nano Lett.*, **9**, 3550 (2009).
19. R. Chaoui, B. Mahmoudi, and Y. S. Ahmed, 'Porous Silicon Antireflection Layer for Solar Cells Using Metal-Assisted Chemical Etching', *Phys. Status Solidia*, **205**, 1724 (2008).
20. M. Lipinski, 'Macroporous Texturing of Multicrystalline Silicon for Solar Cells', *Arch. Metal. Mater.*, **53**, 185 (2008).
21. D. H. Wan, H. L. Chen, S. Y. Chuang, C. C. Yu, and Y. C. Lee, 'Using Self-Assembled Nanoparticles to Fabricate and Optimize Subwavelength Textured Structures in Solar Cells', *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20567 (2008).
22. K.-Q. Peng, X. Wang, X.-L. Wu, and S.-T. Lee, 'Platinum Nanoparticle Decorated Silicon Nanowires for Efficient Solar Energy Conversion', *Nano Lett.,* **9**, 3704 (2009).
23. X. W. Geng, M. C. Li, L. C. Zhao, and P. W. Bohn, 'Metal-Assisted Chemical Etching Using Tollen's Reagent to Deposit Silver Nanoparticle Catalysts for Fabrication of Quasi-ordered Silicon Micro/Nanostructures', *J. Electron. Mater.*, **40**, 2480 (2011).
24. K.-Q. Peng and S.-T. Lee, 'Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion' *Adv. Mater.*, **23**, 198 (2011).
25. I. Oh, J. Kye and S. Hwang, 'Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Production from Silicon Nanowire Array Photocathode', *Nano Lett.*, **12**, 298 (2012).
26. B. M. Bang, H. Kim, H. K. Song, J. Cho, and S. Park, 'Scalable Approach to Multi-dimensional Bulk Si Anodes via Metal-assisted Chemical Etching', *Energy & Environ. Sci.*, **4**, 5013 (2011).
27. Y. M. Liu, B. L. Chen, F. Cao, H. L. W. Chan, X. Z. Zhao, and J. K. Yuan, 'One-pot Synthesis of Three-dimensional Silver-embedded Porous Silicon Micronparticles for Lithium-ion Batteries', *J. Mater. Chem.*, **21**, 17083 (2011).
28. X. Zhong, H. Zhang, Y. Liu, J. Bai, L. Liao, Y. Huang, and X. Duan, 'High-Capacity Silicon-Air Battery in Alkaline Solution', *ChemSusChem*, **5**, 177 (2012).