

폴리머로 코팅된 다공질 실리콘의 광 루미네선스 특성

안 종필, 강 문식, 민 남기, 김 석기
고려 대학교

Photoluminescence Property of Polymer Coated Porous Silicon

Jong Pil Ahn, Moon Sik Kang, Nam-Ki Min, Suki Kim
Korea University

Abstract - 다공질 실리콘을 대기에 노출시켰을 때 시간이 경과하면, 초기의 발광 특성이 변화하는 aging effect가 있다. 다공질 실리콘을 광 센서로 사용하기 위해서는 대기 중에 노출한 후 시간이 경과해도, 동일한 파장을 유지하여야 한다.

본 논문에서는 기체의 투과성이 낮고, 빛을 잘 투과시키는 폴리머들을 이용하여 다공질 실리콘 표면에 보호막으로 코팅하였다.

1. 서 론

다공질 실리콘(porous silicon)은 1990년대 초에 photoluminescence(PL)현상이 보고된 후, 다공질 실리콘을 LED와 같은 광소자에 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 다공질 실리콘은 시간이 경과하면 발광 특성이 변하는 현상을 보이는 aging effect를 가지고 있다. 이러한 현상은 다공질 실리콘을 광 센서에 이용하는데 문제가 되므로, 현재 다공질 실리콘의 연구 분야는 발광 메커니즘의 정립과 aging effect를 억제하기 위한 방법에 집중되고 있다.

다공질 실리콘의 ageing effect는 PL intensity의 증감과 PL peak wavelength의 이동이 있다.

Butturi *et al.* [1]는 PL intensity가 증가하고, PL peak wavelength가 red영역으로 이동함을 보고하였다. Green *et al.* [2]는 PL intensity가 감소하고, PL peak wavelength가 blue영역의 파장으로 이동함을 보고하였다. 이와 같이 ageing effect는 일정한 경향성을 보이지 않고 있다.

다공질 실리콘을 성장한 직후 표면은 HF 용액을 사용하기 때문에 보호막 역할을 하는 Si-H 결합을 형성하는데, 이 결합은 쉽게 분해가 된다.

본 논문에서는 여러 가지 폴리머를 이용하여 다공질 실리콘 표면에 코팅하여 보호막을 형성 한 후, PL intensity와 peak wavelength를 시간 경과에 따라 측정함으로써 다공질 실리콘의 aging effect를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 다공질 실리콘의 형성

실험에 사용한 실리콘 웨이퍼는 면 (100), n-형, 비저항이 0.62 ~ 0.7 mΩ cm인 웨이퍼를 사용하였다. Sample 제작 시 전처리 공정으로 웨이퍼 표면의 유기물, 무기이온 및 중금속 등에 의한 오염 물질과 자연 산화막을 제거하기 위해 RCA 표준 세척법에 의해 세척하였다.

양극산화 반응은 HF (48wt%) : Ethanol (95%) = 1 : 2 비율의 혼합 용액을 사용하였다. 기존의 양극산화 반응은 정전류 방법으로 다공질 실리콘을 형성하였으나 [3], 본 논문에서는 정전압 20V를 사용하여 다공질 실리콘을 성장시켰다. 양극산화반응할 때 IR lamp

로 웨이퍼에 조사하여 다공질 실리콘 형성하는데 필요한 정공을 공급하였다. 양극산화반응 후, DI water로 세척한 후 N₂로 건조시켰다.

2.2 보호막 제작

다공질 실리콘의 aging effect를 감소시키기 위해서 다음과 같은 조건을 만족하는 폴리머를 선택하였다. 1) 범용적으로 사용되고 있으며, 2) 기체의 내투과성이 우수하고, 3) 빛의 투과성이 우수하며, 4) 보호막 제작 시 다공질 실리콘의 특성을 악화시키며 안되며, 5) 다공질 실리콘과 결합력이 우수해야 한다.

그러므로, 본 논문에서는 이러한 조건들을 만족하는 silicon rubber(SR)와 polycarbonate(PC)를 사용하였다.

각 보호막은 다음과 같은 방법으로 다공질 실리콘 표면 위에 코팅하여 제작하였다. 1) SR은 이형체로써 젤 형태의 SR원액에 경화제를 10% 섞어서 150μm의 두께로 열을 가해 주면서 다공질 실리콘 표면 위에 코팅하여 보호막을 제작하였다. 2) PC는 고체로 되어 있어, 녹는 점 이상의 온도에서 젤 형태로 만든 후 열을 가해 주면서 다공질 실리콘 표면 위에 150μm의 두께로 코팅하여 보호막을 제작하였다.

폴리머를 다공질 실리콘 표면 위에 코팅하여 보호막으로 제작할 때는 열을 가해 주어야 한다. 그러나, 다공질 실리콘은 200℃ 이상의 열을 가하면, PL 특성이 변하는 경향이 있다. 본 실험에서는 온도 150℃에서 10분 동안 열을 가하면서 보호막을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 HF 용액 16 Vol%에서 다공질 실리콘을 형성한 후 PL 스펙트럼을 측정된 것으로 그림 1(a)는 양극산화 반응 시간은 15분이며, 그림 1(b)는 반응 시간은 20분이다. 그림 1(a)는 PL intensity가 초기치의 약 45%로 감소한 반면, 그림 1(b)는 40% 정도로 감소하였다. 그러므로, Tsai *et al.* [10]이 보고한 것과 같이 양극산화 반응 시간이 클수록 PL intensity의 감소율이 작음을 알 수 있었다. 그리고, PL peak wavelength는 시간 경과에 따라 blue 영역으로 이동하였다.

그림 2(a)는 양극산화반응 시간이 15분인 sample로 SR를 다공질 실리콘에 코팅하여 보호막을 형성한 것으로 초기 intensity의 60%로 감소하였으며, 그림 2(b)는 양극산화반응 시간이 20분인 sample로 PC를 코팅한 것으로 66% 감소를 보였다.

그림 3는 시간 경과에 따른 PL의 peak wavelength의 변화를 보여주는 것으로 그림 3(a)는 그림 1(a)와 그림 2(a)의 측정 결과를 정리한 것으로 보호막이 없는 다공질 실리콘은 계속해서 감소하며, 즉, blue 영역으로 약 4%정도 이동하고, SR로 코팅된 다공질 실리콘은 red 영역으로 초기치의 2%정도 이동하였다.

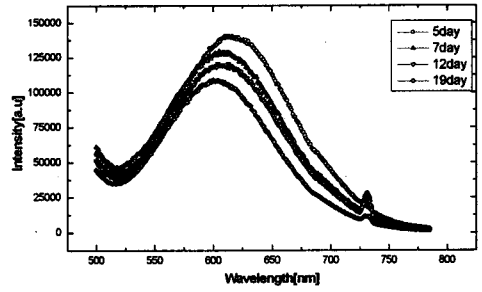
그림 3(b)는 그림 1(b)와 그림 2(b)의 측정 결과를

정리한 것으로, 보호막이 없는 다공질 실리콘은 계속해서 감소하며, 즉, 약 7%정도 blue 영역으로 이동하였다. PC로 코팅된 다공질 실리콘은 약 8%정도 blue 영역으로 이동하였다.

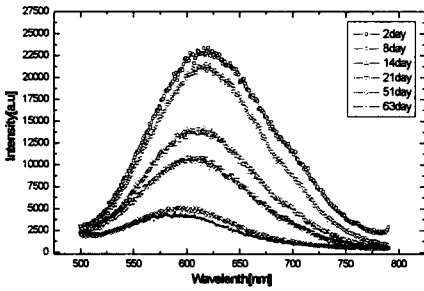
그러므로, 다공질 실리콘의 PL intensity의 감소율은 PC 코팅이 SR 코팅보다 약간 우수하나, peak wavelength의 이동은 SR 코팅이 PC 코팅보다 매우 적게 이동하여 SR 코팅이 aging effect를 억제하는 것으로 나타났다.

그림 4는 폴리머들을 코팅한 다공질 실리콘의 PL 특성이 본 논문에서 사용한 폴리머에 의한 영향을 고찰하기 위해 PL 스펙트럼을 측정된 결과이다.

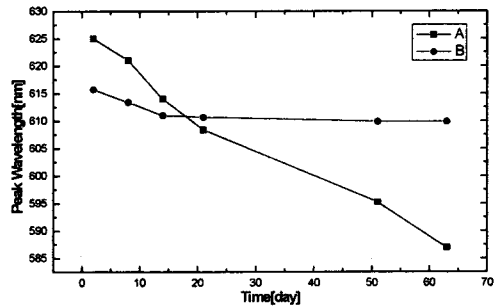
그림 4의 'B'는 보호막이 없는 다공질 실리콘이며, 'C'는 SR를, 'D'는 PC를 실리콘 웨이퍼 위에 코팅한 후 측정된 결과이다. 그러므로, 폴리머는 다공질 실리콘의 PL 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.



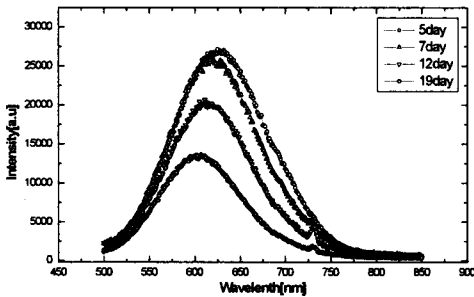
(b) PC 코팅
그림 2 보호막을 코팅한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼



(a) 15분

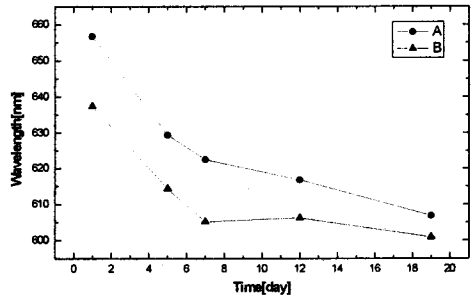


(a) SR 코팅



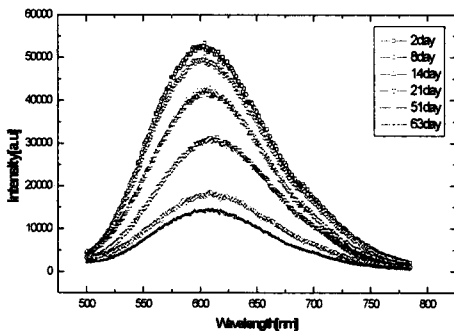
(b) 20분

그림 1 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼



(b) SR 코팅

그림 3 시간 경과에 따른 peak wavelength 변화



(a) SR 코팅

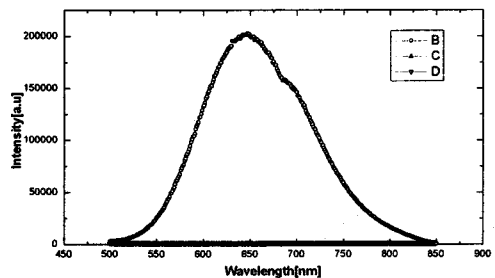


그림 4 폴리머의 PL 스펙트럼

다공질 실리콘의 aging effect는 두 가지 현상 즉, PL intensity의 변화, peak wavelength의 이동이 있다. 원인으로서는 다공질 실리콘이 형성할 때, 표면에 dangling bonds가 형성되어[4-6], 표면에 Si-H bond가 결합되어 보호막 역할을 한다. 그러나, 이 결합은 매우 약해서 대기 중에 노출되면 대기 중에 존재하는 기체들 중에 산소와 수분에 의해서 Si-H 결합에서 Si-O, Si-OH, Si-O-Si의 결합으로 변경되어 진다[6]. 또한, 표면의 dangling bond는 Si-C으로도 변경된다[7]. 그러므로, 시간이 경과함에 따라 표면 상태가 변하여 non-radiative recombination center로 작용하므로[5], 이 site에서 산소가 다공질 실리콘의 PL 특성을 변화시킨다[8].

그러므로, 다공질 실리콘의 aging effect가 발생하는 것으로 판단된다. 그리고, Green *et al.*[9]는 energy gap내에서 trap site를 형성하여 energy gap이 감소하여 PL peak wavelength를 blue 영역으로 이동한다고 보고하였으며, 본 논문에서도 이와 같은 원인에 의해서 PL peak wavelength가 이동한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 논문은 다공질 실리콘을 HF 용액(16 vol%)내에서 정전압 20V를 인가하여 성장시켰다. 그리고, 폴리머들(SR, PC)를 이용하여 다공질 실리콘 표면 위에 코팅하여 보호막을 형성한 후, PL 스펙트럼을 측정하였다.

다공질 실리콘의 PL intensity의 감소율은 SR과 PC 코팅이 비슷한 감소율을 보였으나, peak wavelength의 이동은 SR 코팅이 PC 코팅보다 매우 적게 blue 영역으로 이동하였으므로, SR 코팅이 aging effect를 효과적으로 억제하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호 :1999-2-307-001-3) 지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] M. A. Butturi, and M. C. carotta, Solid State Communications, Vol.101, No.1, pp.11-16, 1997
- [2] S. Green, and P. Kathirgamanathan, Thin Solid Films, 373, pp 98-102, 2000
- [3] R. L. Smith, and S. D. Collins, Journal of Applied Physics, Vol.71, No.8, pp.R1-R22, 1992
- [4] T. Dittrich, Thin Solid Films, Vol.255, pp.149-151, 1995
- [5] T. V. Torchinskaya, N. E. Korsunskaya, L. Y. Khomenkova, B. R. Dhumaev, and S. M. Prokes, Thin Solid Films, Vol.381, pp.88-93, 2001
- [6] O. I. Dacenko, V. A. Makara, S. M. Naumenko, T. V. Ostapchuk, O. V. Rudenko, V. B. Shevchenko, O. V. Vakulenko, and M. S. Boltovets, Journal of Luminescence, Vol.81, pp.263-270, 1999
- [7] A. G. Cullis, Journal Applied Physics, Vol.75, No.1, pp.493-500, 1999
- [8] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, Surface Science Reports, Vol.38, pp.1-126, 2000
- [9] R. Green, J. D. Moreno, R. J. Martin-Palma, F. Ben-Hander, J. M. Martinez-Duart, J. L. G. Fierro, and P. Gomez-Garrido, Thin Solid Films, Vol.354, pp.34-37, 1999

- [10] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, and J. C. Campbell, Applied Physics Letters, Vol.60, No.14, pp.1700-1702, 1992