

유리로 패키징된 다공질 실리콘 다이어프램의 PL특성

강 철구, 강 문식, 진 준형, 홍 석인, 민 남기
고려대학교

Photoluminescence from glass packaged porous silicon diaphragm

Chul-Goo Kang, Mook Sik Kang, Joon Hyung Jin, Suk-In Hong, Nam-Ki Min
Korea University

Abstract - 본 논문은 마이크로머시닝 기술을 응용하여 다공질 실리콘 다이어프램을 제작하여 air, N₂, Ar 분위기에서 유리로 패키징하였다. 유리로 패키징된 소자들 및 유리 패키징을 하지 않는 소자들 시간 경과에 따른 다공질 실리콘의 PL(Photoluminescence) 스펙트럼 (peak wavelength, intensity)과 저항 변화를 측정하였다. 또한, 패키징 분위기에 따른 다공질 실리콘의 aging 효과를 서로 비교하여 다공질 실리콘 다이어프램을 이용한 PIN 구조의 소자를 광센서로써 응용 가능성을 살펴보았다.

다. 그리고, 시간 경과에 따른 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼과 저항의 변화를 측정하였다.

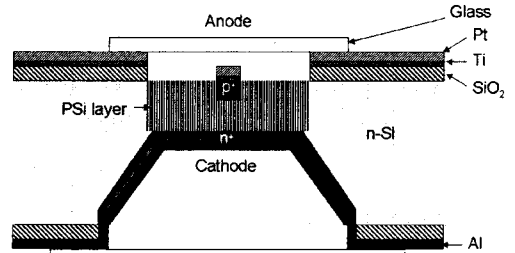


그림 1 유리로 패키징된 소자 단면도

1. 서 론

다공질 실리콘은 1956년 Uhlir[1]에 의해 처음 발견되었으며, Canham[2]에 의해서 다공질 실리콘부터 PL 현상이 보고된 이후 다공질 실리콘의 PL 메커니즘에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재까지 다공질 실리콘의 PL 메커니즘에 관한 많은 이론들이 발표되었지만 아직 명확하게 PL 메커니즘을 설명하지 못하고 있다. 다공질 실리콘에 대한 PL 메커니즘에 관한 이론은 다음 3가지로 요약할 수 있다. 1) Canham[2]는 quantum confinement(QC) 효과에 의해 다공질 실리콘의 bandgap이 벌크 실리콘보다 증가하여 photoexcitation에 의한 electron과 hole pair의 발생과 재결합(recombination)되는 QC model을 제안했다. 2) Tsai et al.[3]과 Proke[4]등은 siloxene, SiH_x complexes, SiO₂와 같은 special luminescence 물질에 기인한다고 보고하였다. 3) Qin[5]는 산화된 다공질 실리콘 영역에서 photoexcitation에 의해 electron과 hole pair가 발생하고, 발생된 electron과 hole은 다공질 실리콘 영역에서 SiO_x층에 있는 luminescence center (defect, impurity)로 터널링(tunnelling)하여 재결합되는 quantum confinement/luminescence center (QCLC) model을 제안하였다.

다공질 실리콘은 상온에서 발광한다는 장점에도 불구하고, 시간 경과에 따른 다공질 실리콘의 aging 효과로 인해 광전자 분야에 적용함에 있어 제약을 받고 있다.

Hossain et al.[6]은 다공질 실리콘을 여러 가지 저장 매체(e.g. water, air, methanol, H₂O₂ 등)에 보관한 후 Wolkin et al.[7]가 제안한 Si=O bond에 의한 electron trap state가 bandgap내에서 존재하는 model을 적용하여 PL peak wavelength의 shift와 PL intensity의 감소에 관한 연구를 보고하였다.

본 논문은 다공질 실리콘 다이어프램을 이용한 소자를 광센서 분야에 적용하기 위해 패키징 분위기에 따른 다공질 실리콘의 aging 효과를 감소시키는 적절한 분위기를 선택하려고 한다.

우선, 그림 1과 같이 다공질 실리콘 다이어프램을 형성한 후 air, N₂, Ar 분위기에서 실리콘 패스트로 유리를 패키징한 소자들과 패키징을 안 한 소자를 제작하였

2. 실험 및 고찰

2.1 다공질 실리콘 다이어프램 제작

1~10Ωcm의 비저항을 갖는 단면 폴리싱된 (100), n-형 4-inch 웨이퍼를 사용하였고, 먼저 웨이퍼를 RCA 표준 세정법에 따라 세정하였다.

실리콘 다이어프램은 온도 80℃의 TMAH(Tetra MethylAmmonium Hydroxide) 용액(20 wt%)내에서 SiO₂(4,000Å)를 에칭 마스크로 사용하여, 50~100μm 두께로 제작하였다(8-11).

양극산화반응으로 다공질 실리콘을 다이어프램 영역에 성장시키기 위해 HF에 대한 마스크 물질로 Pt/Ti 박막을 사용하였다. Pt/Ti 박막은 RF 스피터를 이용하여 진공 챔버내에서 기판 온도 100℃, 기본 압력 2×10⁻⁵ mbar에서 Ti(200Å), Pt(4,000Å)를 순서대로 증착하였다. Ar 분위기에서 1,000℃, 1분간 RTP(Rapid Thermal Process)를 실시하여 오믹 전극을 형성하였고, 패터닝은 lift-off 공정을 사용하였다(12,13).

기존에는 다공질 실리콘 형성시 주로 정전류를 인가하였으나(14,15), 본 논문에서는 정전압 20V를 인가하여, HF(48wt%) : Ethanol(95%) = 1 : 2의 전해질 조성에서 25분간 다이어프램 영역에 다공질 실리콘을 성장하여 관통시켰다(10,11).

그림 2는 다공질 실리콘이 다이어프램 영역에서 성장할 때 인가 전압과 전류의 시간적 변화이다. 그림 2에서 A 부분이 다공질 실리콘이 성장하여 다이어프램을 관통되는 시점으로 HF 용액이 다이어프램을 투과하여 (+) 전극과 반응하여 전압과 전류가 진동하게 된다. 그러므로, 양극산화반응 동안에 관통되는 시점을 알 수 있다. 반응 시간 15분(A 부분)까지의 인가 전압의 변동율이 0.0138%이므로 인가 전압은 일정하다고 볼 수 있다.

그림 3(a)는 다이어프램의 표면에서 형성된 다공질 실리콘의 모습이며, 그림 3(b)는 다공질 실리콘이 다이어프램을 완전히 관통하여 다이어프램의 밑면에서 형성된 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이다.

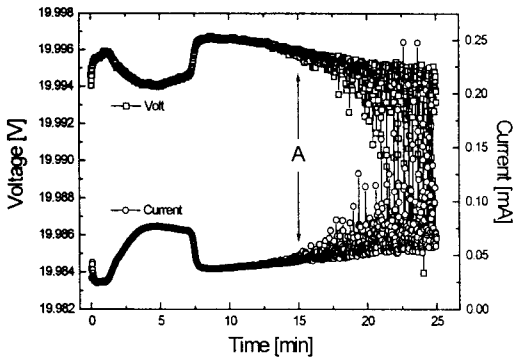
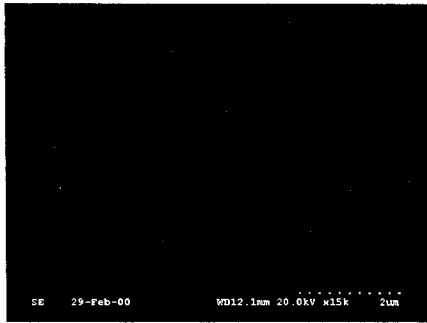
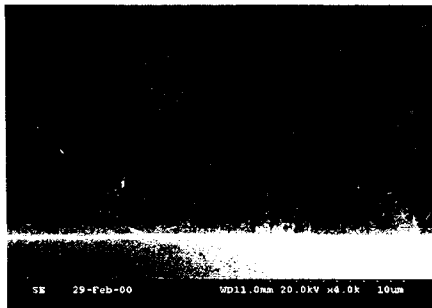


그림 2 인가 전압과 전류의 시간적 변화



(a) 표면과 단면



(b) 밑면

그림 3 다이어프램 영역에 성장된 다공질 실리콘의 SEM 사진

2.2 PL 스펙트럼과 저항 측정

2.1절과 같이 다공질 실리콘 다이어프램을 제작한 후, 상온에서 air, N₂, Ar 분위기내에서 실리콘 패스트로 유리를 패키징하였다.

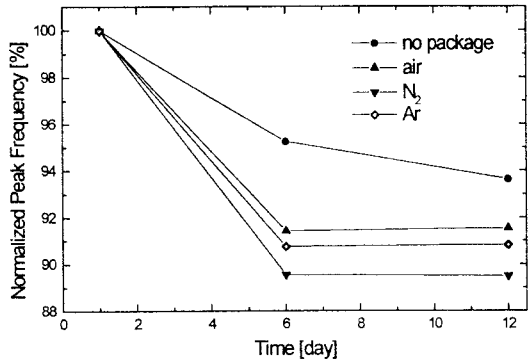
다공질 실리콘이 다이어프램을 관통하였기 때문에 소자의 안정성을 유지하고, 소자를 완전히 패키징하기 위해 소자의 밑면도 유리로 패키징하였다. 그리고, 24시간 경과한 후, 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼(peak wavelength, intensity)과 저항을 측정하여 이 측정치를 기준으로 하여 6일, 12일 후 각각 PL 스펙트럼과 저항을 측정하여 표준화(normalization)하였다.

그림 4는 시간 경과에 따른 PL 스펙트럼 변화를 나타낸 것으로, 그림 4(a)는 표준화된 peak wavelength의 변화율로써 유리 패키징을 안 한 소자는 peak wavelength가 blue 영역으로 계속해서 shift하며, 패키징한 소자들은 초기에는 shift하나 시간이 경과함에 따라 일정하게 유지된다. 그림 4(b)는 표준화된

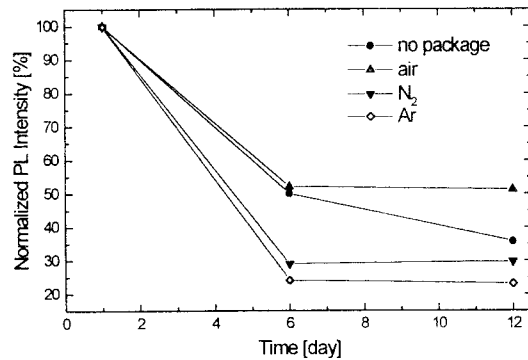
intensity 감소율이며, 그림 4(a)와 같은 경향을 보이고 있다.

그림 4에서 air 분위기에서 패키징한 소자가 다른 분위기(N₂, Ar)에서 패키징한 소자보다 PL peak wavelength와 intensity 감소율이 적게 나타났다.

그림 5는 시간 경과에 따른 저항 변화율을 측정한 것으로 그림 4와 같이 패키징을 안 한 소자는 시간 경과에 따라 급격히 저항이 증가하나, 패키징한 소자는 저항이 일정하게 유지된다.



(a) Peak wavelength 변화율



(b) Intensity 감소율

그림 4 시간 경과에 따른 PL 스펙트럼 변화

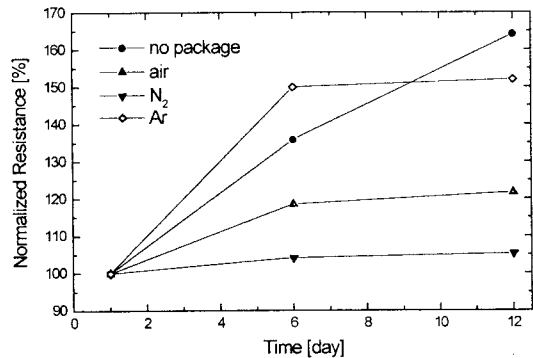


그림 5 시간 경과에 따른 저항 변화율

이는 Hossain *et al.*[6]와 Wolkin *et al.*[7]가 보고한 것처럼 air 중의 산소(O₂)에 의해 Si=O bond를 형성하여 그림 6과 같이 국부적으로 Si/SiO₂ interface에서 electron trap state가 생성되어

bandgap내에서 존재하게 된다. 이로 인해, PL peak wavelength가 red 영역으로 shift 되어서므로, 시간 경과에 따른 peak wavelength의 감소, 즉, blue 영역으로 shift의 변화가 감소하는 것으로 판단된다.

그리고, 패키징을 안 한 소자는 공기(air) 중의 여러 가지 물질들이 실리콘과 결합하여 다공질 실리콘의 PL 특성과 전기적 특성을 악화시켜 PL peak wavelength와 intensity는 계속 감소하고, 다공질 실리콘의 저항은 증가하는 것으로 추정된다.

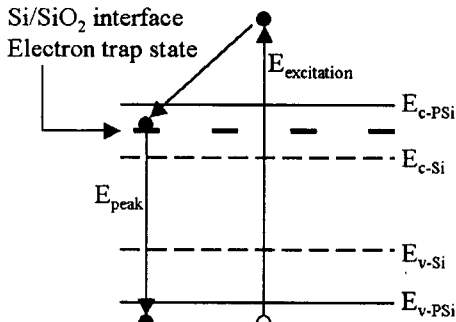


그림 6 산화막에서의 다공질 실리콘에 대한 에너지 band diagram

3. 결 론

본 논문은 다공질 실리콘의 패키징에 의한 aging 효과와 패키징 분위기에 따른 다공질 실리콘의 영향을 고찰하였다.

먼저, TMAH용액(20 wt%)으로 실리콘 다이어프램을 제작하고, HF전해질(16 vol%) 내에서 다이어프램 영역에 다공질 실리콘을 성장하여 관통시켰다. 그리고 나서, 다공질 실리콘 다이어프램에 air, N₂, Ar 분위기에서 실리콘 패스트로 유리를 패키징하였다. 그 후, 시간 경과에 따른 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼과 저항을 측정하여 PL peak wavelength의 shift와 intensity의 감소율과 저항 변화율을 측정하였다.

패키징을 안 한 소자가 패키징된 소자에 비해 시간 경과에 따라 다공질 실리콘의 peak wavelength의 shift와 intensity의 감소가 계속해서 진행되고, 저항이 증가하였다. 또한, 패키징 분위기에 따라 PL peak wavelength의 shift와 intensity 감소율과 저항의 감소율이 다르게 나타났다. 이는 산소가 실리콘과 결합하여 Si=O bond를 형성하게 되어 bandgap내에 electron trap state를 생성시켜 PL 특성 및 전기적 특성이 변화하는 것으로 판단된다.

향후, 다공질 실리콘 다이어프램을 이용한 구조의 소자를 산소 분위기에서 유리로 패키징하여 광센서의 특성을 고찰할 예정이다.

[감사의 글]

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

[참 고 문 헌]

[1] A. Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon". Bell Tech. J., Vol.35, pp.333-347, 1956

[2] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electro-chemical and chemical dissolution of wafers", Applied Physics Letters, Vol.57, No.10, pp.1046-1048, 1990

[3] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, "Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon", Applied Physics Letters, Vol.60, No.14, 1992

[4] S. M. Prokes, "Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence", Applied Physics Letters, Vol.62, No.25 pp.3244-3246, 1993

[5] G. G. Qin, "Extended quantum confinement/luminescence center mode for photoluminescence from oxidized porous silicon and nanometer-Si- particle- or nanometer-Ge-particle-embedded silicon oxide films", Materials Research Bulletin, Vol.33, No.12, pp.1857-1866, 1998

[6] S. M. Hossain, S. Chakraborty, S. K. Dutta, J. Das, and H. Saha, "Stability in photoluminescence of porous silicon", Journal of Luminescence, Vol.91, pp.195-202, 2000

[7] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allen, and C. Delerue, "Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen", Physical Review Letters, Vol.82, No.1, pp.197-200, 1999

[8] S. Mitsuhiro, S. Kazuo, T. Kenji, and U. Daisuke, "Comparison of anisotropic etching properties between KOH and TMAH solutions", '99. 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, pp.315-320, 1999

[9] T. Kenji, U. Daisuke, S. Mitsuhiro, and S. Kazuo, "Anisotropic etching properties of silicon in KOH and TMAH solutions", '98. Proceedings of the 1998 International Symposium on Micromechanics and Human Science, pp.65-70, 1998

[10] N. K. Min, C. W. Lee, W. S. Jeong, and D. I. Kim, "Porous silicon : a new material for microsensors and microactuators", Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol.2, No.1, pp.17-22, 1999

[11] N. K. Min, C. G. Kang, C. W. Lee, J. Y. Ko, and S. K. Kim, "Optical switching phenomena in p-PSi-n diodes", Journal of the Korean Physical Society, Vol.37, No.6, pp.923-926, 2000

[12] S. G. Lee, K. T. Kim, and Y. H. Lee, "Characterization of lead zirconate titanate heterolayered thin films prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by the sol-gel method", Thin Solid Films, Vol.372, pp.45-49, 2000

[13] H. J. Nam, D. K. Choi, and W. J. Lee, "Formation of hillocks in Pt/Ti electrodes and their effects on short phenomena of PZT films deposited by reactive sputtering", Thin Solid Films, Vol.371, pp.264-271, 2000

[14] R. L. Smith, and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms", Journal of Applied Physics, Vol.71, No.8, pp.R1-R22, 1992

[15] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", Surface Science Reports, Vol.38, pp.1-126, 2000