

## 다공질 실리콘의 에이징 효과를 억제하기 위한 보호막

안 종필, 강 문식, 민 남기, 김 석기

고려대학교

전화 : 02-927-2910 / 핸드폰 106-270-9396

### Passivation layers that restrict Ageing Effects of Porous Silicon

JongPil Ahn, Moon Sik Kang, Nam Ki Min, Suki Kim  
Korea University.

E-mail : sirius@mail.korea.ac.kr / hjp1425@empal.com

#### Abstract

At atmosphere photoluminescence(PL) of porous silicon(PSi) decreases and peak wave number of PL is shifted to blue region. When PSi is used light detector, the ageing effects are negative phenomena. For controlling ageing effects, this paper uses polymers.

#### I . 서 론

다공질 실리콘(Porous silicon)은 1990년대 초에 발광(photoluminescence) 현상이 알려진 후에 다공질 실리콘을 microsystem, LED와 같은 광소자에 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 다공질 실리콘은 시간이 경과하면 발광 특성이 변하는 현상을 보이는 ageing effects가 존재한다. 이러한 현상은 다공질 실리콘을 광 센서에 이용하는데 문제가 된다.

그러므로, 현재 다공질 실리콘의 연구 분야는 발광 메커니즘의 정립과 ageing effects를 억제하기 위한 연-

구가 활발하다.

다공질 실리콘에서 PL(:photoluminescence)의 Ageing effects는 두 가지이다. PL의 강도가 변하는 것과 PL의 중심 파장이 이동하는 것을 말한다. 현재 국내외에서 연구 결과를 보면, ageing effects는 일정한 경향성을 보이지 않고 있다. 일부 논문에서는 ageing effects로 PL intensity가 증가하고[1], PL의 중심 파장이 red영역의 파장으로 이동한다. 다른 논문에서는 PL intensity가 감소하고, PL의 중심 파장이 blue영역의 파장으로 이동한다.[2] 본 논문에서는 다공질 실리콘의 ageing effects를 실험하고, 여러 가지 passivation layers를 이용하여, ageing effects를 감소시키는 방법을 찾고자 노력하였다.

#### II. 실험

실험에 사용한 실리콘 기판은 (100), n-type 비저항이  $0.62 \sim 0.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 인 웨이퍼를 사용하였다. Sample 제작 시 전처리 공정으로 wafer 표면의 유기물, 무기이온 및 쟁금속 등에 의한 오염 물질과 자연 산화막을 제거하기 위해 RCA 표준 세척법에 의해 세척하

였다.

양극산화 반응은 HF (48wt%) : Ethanol (95%)의 solution을 사용하였다. 기존의 양극산화 반응은 정전류 방법으로 다공질 실리콘을 제작하였지만, 본 논문에서는 정전압을 사용하여 다공질 실리콘을 제작하였다. 양극산화 반응 시 IR lamp와 Fluorescent lamp를 웨이퍼에 조사하여 다공질 실리콘 형성하는데 정공들을 더 공급하였다. 양극산화 반응 후에는 deionized water로 세척한 후 N<sub>2</sub>로 불어서 건조하였다.

Passivation layer로는 silicon rubber와 polycarbonate를 사용하였다. 제작 방법은 다음과 같다.

i) Silicon rubber는 이형체로써 젤 형태의 silicon rubber 원액에 경화제를 10% 섞어서 150μm의 두께로 열을 가해주면서 다공질 실리콘 위에 제작하였다.

ii) Polycarbonate는 고체로 되어있다. 녹는점 이상의 온도에서 녹여서 젤 형태로 만든 후 열을 가해주면서 다공질 실리콘 위에 150μm의 두께로 제작하였다.

PL 측정 시 light source는 UV와 같은 파장인 356nm을 사용하였다.

### III. 결 과 & 토 의

Ageing effects는 두 가지 현상( i )PL intensity의 감소 ii) PL의 중심 파장 이동)이 동시에 발생한다. 이것의 원인은 다공질 실리콘을 만들 때 표면에 dangling bonds가 형성되기 때문이다[3-5]. 다공질 실리콘을 제작한 직후 표면에는 실리콘-수소(Si-H)가 passivation layer 역할을 한다. 하지만 이 결합은 매우 약해서 대기 중에 노출되면 대기 중에 존재하는 기체들 중에 산소와 수분에 의해서 Si-H passivation 상태에서 Si-O, Si-OH, Si-O-Si의 결합으로 바뀐다.[6] 표면의 dangling bonds는 Si-C로 바꾸어지기도 한다[7]. 이렇게 시간이 지남에 따라 표면 상태가 변하여 non-radiative recombination center로 작용한다[8]. 여기서 산소가 다공질 실리콘의 luminescence volume을 감소시키며[9], energy band에 트랩을 형성한다[10]. 이러한 luminescence volume의 감소는 PL intensity의 감소의 원인이다. 결과적으로 PL의 크기를 감소시키고, peak 파장을 blue 영역 방향으로 이동시킨다[10]. 그림 1과 2는 본 논문에서 관측한 ageing effects를 보여주고 있다. 본 논문에서는 PL이 감소하고, PL의 중심 파장이 blue 영역으로 이동하는 결과를 볼 수 있었다.

이러한 ageing effects를 감소시키기 위해서 다양한 polymer 중에 다음과 같은 조건을 만족하는 polymer를 선택하였다.

i) 범용적으로 사용되고 있는 polymer 중에서 기체의

내투과성이 우수하고,

ii) 빛의 투과성이 우수해야한다.

두 번째 조건을 이 필요한 이유는 PL측정 시 광 소스를 사용하기 때문이다. 이러한 조건을 만족하는 polymer 중에서 silicon rubber(SR)와 polycarbonate(PC) 사용하였다.

그림1과 2는 본 논문에서 관측한 ageing effects의 결과이다. 두 경우는 제작 조건이 차이가 있다. 그림 1은 16% HF에 15min동안 양극산화 반응을 한 것이고, 그림 2는 16% HF에 20min 동안 양극산화 반응을 한 것이다. 두 경우를 비교하면 양극 산화 반응을 오랜 동안 한 것인 PL intensity가 조금 더 큰 것을 알 수 있다.[11]

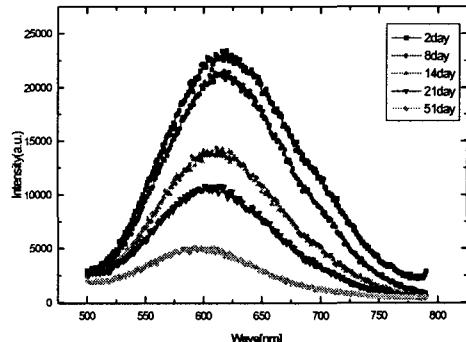


그림1. Ageing Effects

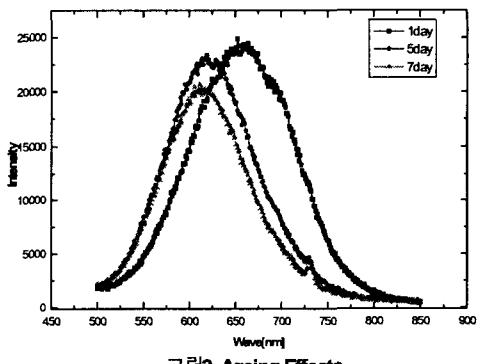


그림2. Ageing Effects

그림 3은 silicon rubber를 passivation layer로 사용하여 다공질 실리콘의 ageing effects를 관찰한 결과이고, 그림 4는 polycarbonate를 passivation layer를 사용한 결과이다.

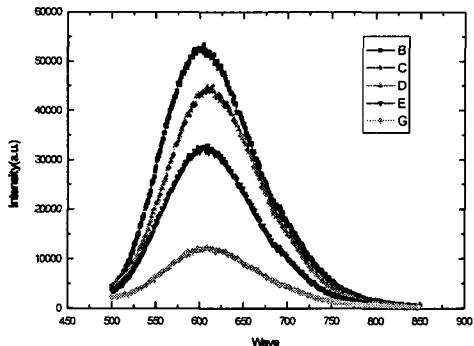


그림3. Silicon Rubber을 passivation layer로 사용한 결과

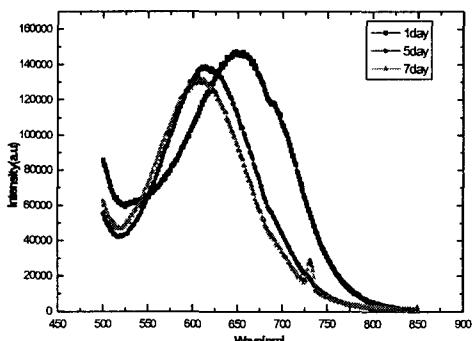


그림4. Poly carbonate을 passivation layer로 사용한 결과

그림 3의 sample은 그림 1과 같은 sample에 passivation layer를 한 것이다. 이 두 결과를 비교해보면, silicon rubber를 사용한 것이 PL의 크기가 증가했고, PL의 중심파장의 이동이 21일 이후에는 거의 일정함을 알 수 있다. 그림 5는 중심파장의 ageing effect의 비교를 보여주고 있다.

PL의 크기가 감소하는 양은 silicon rubber를 passivation 한 다공질 실리콘의 조건 적은 것을 알 수 있다. SR를 passivation한 다공질 실리콘의 PL 크기가 증가하는 것은 다공질 실리콘 제작 시 생긴 dangling bonds가 passivation layer를 제작할 때 열을 가하는데 이때 silicon rubber에 있는 수소기와 결합을 하기 때문이다.

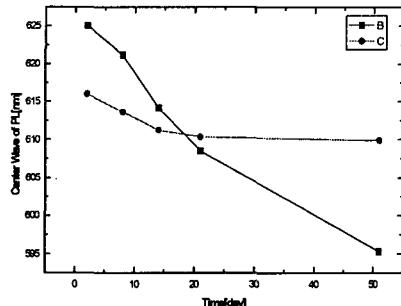


그림 5. (B) ageing effect of porous silicon without passivation layer  
(C) ageing effect of porous silicon with passivation layer

그림 4의 sample은 그림 2와 같은 sample 위에 passivation을 하여 ageing effects를 관찰 한 것이다. PC로 passivation을 한 다공질 실리콘 역시 SR로 passivation을 한 경우와 유사한 결과를 보인다. 그림 6은 PL의 중심 파장의 ageing effect를 비교한 것이다.

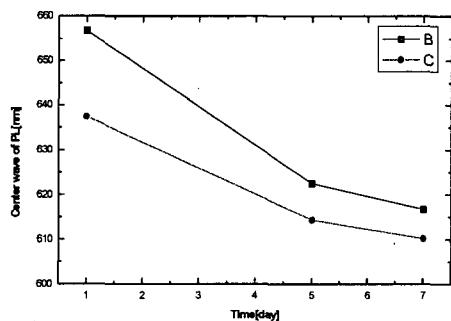


그림6. (B) center wave number shift without passivation layer  
(C) center wave number shift with passivation layer

#### IV. 결 론

다공질 실리콘의 ageing effects를 개선하기 위하여, polymer를 이용하였다. 많은 polymers 중에 대기의 접촉을 차단하고 PL 측정 시 light source의 투과와 PL 현상을 잘 투과시키는 polymer를 선택하였다. 또한 가격이 싸고, 쉽게 구입 할 수 있는 물질을 선택하였다.

Silicon rubber를 passivation layer로 사용한 경우는 PL intensity가 증가하였다. Passivation을 하지 않은 PSi과 SR를 passivation한 것을 비교하면, PL의 중심파장의 ageing effect가 크게 개선됨을 알 수 있었다.

Polycarbonates를 passivation layer로 사용한 경우 역시 PL intensity가 증가했지만, SR보다는 적은 양이다.

Passivation을 하지 않은 PSi과 ageing effects를 비교하면, 중심 파장이 이동하는 ageing effect에서 우수한 결과를 보인다.

### 참 고 문 헌

- [1] M.A. Buttini, M.C. carotta, Solid State Communications Vol. 101, No1, pp 11-16, 1997
- [2] S. Green, P. Kathirgamanathan, Thin Solid Films. 373, pp 98-102, 2000
- [3] Th. Dittrich Thin Solid Films 255, pp 149-151,1995
- [4] T.V. Torchinskaya, N.E. Korsunskaya, L.Yu. Khomenkova, B.R. Dhumaev & S.M. Prokes, Thin Solid Films 381, pp 88-93, 2001
- [5] O. I. Dacenko, V.A. Makara, S.M. Naumenko, T.V. Ostapchuk, O.V. Rudenko, V.B. Shevchenko, O.V. Vakulenko, & M.S. Boltovets, Journal of Luminescence 81, pp 263-270, 1999
- [6] Th. Dittrich Thin Solid Films 255, pp 149-151,1995
- [7] A. G. Cullis, Journal Applied Physics Vol 75, No 1,pp 493-500
- [8] T.V. Torchinskaya, N.E. Korsunskaya, L.Yu. Khomenkova, B.R. Dhumaev & S.M. Prokes, Thin Solid Films 381, pp 88-93, 2001
- [9] O. Bisi, S. Ossicini, & L. Pavesi, Surface Science Reports, Vol.38, pp 1-126, 2000
- [10] R. Green, J.D. Moreno, R.J. Martin-Palma, F.Ben-Hander, J.M. Martinez-Duart, J.L.G. Fierro, & P. Gomez-Garrido, Thin Solid Films 354, pp 34-37, 1999
- [11] C. Tsai, K.-H. Li, D.S. Kinosh, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J.T. Irby, S.K. Banerjee, A.F. Tasch, & Joe C. Campbell, Applied Physics Letters, Vol 60, No 14, pp 1700-1702