

화학식각법에 의해 형성된 다공질실리콘의 표면형상 및 발광특성

김 현 수 · 민 석 기*

경상대학교 자연과학대학 물리학과

*한국과학기술연구원 반도체재료연구소

Surface Topography and Photoluminescence of Chemically Etched Porous Si

Hyeon Soo Kim and Suk-Ki Min*

Department of Physics, Gyeongsang National University, Chinju 660-701

*Semiconductor Materials Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

초 록 HF-HNO₃계의 화학용액에서 실리콘웨이퍼를 식각함으로써 실온에서 자외선 조사에 의해 가시광을 발광하는 다공질실리콘(porous-Si)을 형성하였으며, 이렇게 형성시킨 다공질 실리콘의 발광특성과 표면형상을 각각 photoluminescence(PL) 측정과 atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 조사하였다. HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 5 : 10인 용액을 이용하여 다공질실리콘을 형성시킬때 식각시간에 따른 다공질실리콘의 PL강도 및 표면형상의 변화를 관찰한 결과 1~10분의 영역에서 식각시간을 변화시켰을때 식각시간에 따라 표면의 색깔이 변하였으며 5분간 식각시켰을 경우 표면의 색깔은 옐렌지 색을 가지고 가장 강한 PL 강도를 보였다. 그리고 AFM관측결과 식각시간이 길어짐에 따라 다공질실리콘의 표면형상크기(surface feature size)가 점점 작아져 5분간 식각시킨 시료의 표면형상 크기는 1,500~2,000 Å 범위이며, PL강도가 다공질실리콘의 표면형상과 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract Room-temperature photoluminescent porous Si has been formed by etching Si wafer with the solution of HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 5 : 10. We have observed photoluminescence(PL) spectra similar to those reported recently for porous-Si films formed by anodic etching with HF solutions. We have also investigated the dependence of PL spectra on the etching time which was varied from 1 to 10 minutes. We found that 5-minute etching gave us the strongest PL intensity. We also found by atomic force microscopy(AFM) measurements that the surface feature size became smaller for longer etching time and the average feature size of the etched Si wafer for 5-minute was about 1,500~2,000 Å. This indicates that the surface feature of the etched porous Si affects the PL intensity of the sample.

I. 서 론

단결정실리콘을 HF용액 내에서 적당한 전류밀도로 양극산화 시킴으로써 균질하게 만들어지는^{1,2)} 다공질실리콘(porous-Si) 층에 대한 구조적 특성^{3~5)}, 기계적 특성⁶⁾, 계면특성^{7~9)} 등에 대한 많은 연구가 수행되어 지고 있다. 특히, 광 여기에 의한 다공질실리콘층의 실온 발광특성이 Canham¹⁰⁾에 의해 처음 관측된 이래, 실리콘을 기반으로 하는 광전집적회로, 광 기억 및 논리소자, 표시소자 등에 이러한 발광특성을 응용할 수 있는 가능성 때문에 이 분야에 대한 연구가 많은 흥미를 끌고 있다.

다공질실리콘에서의 발광 메카니즘은 아직 정확하게 밝혀지지 않고 있으며, 여러 연구자들의 관측 방법에 따라 여러가지의 발광 메카니즘이 제안되어 지고 있는데, 그중에서 미세구조에서의 양자구속효과(quantum confinement)^{11~14)}, SiH₂ 혹은 Si-O-H 결합에 의한 표면효과^{15,16)}, 그리고 a-Si : H와 관련된 메카니즘^{18,19)}들이 주목 받고 있다. 다공질실리콘층의 미세구조에 대해서도 투과전자현미경(TEM)^{5,11,19)}, Raman^{20~23)} 및 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)^{17,22)} 측정에 의한 관측 결과들이 발표되고 있는데, 결정성을 가지는 미세구조^{5,11,20,21)}나 비정질 상태^{17,22)} 혹은

두 상태가 함께 존재하는^{19,23)} 구조가 관측되고 있다.

최근에는 단결정실리콘을 양극산화 하지 않고 단순한 화학식각법으로 상온에서 광여기에 의해 발광하는 다공질실리콘층을 만들 수 있다는 보고^{17,19,24,25)}가 있으며, 이 방법은 양극산화법에 의해 다공질실리콘층을 만드는 것보다 훨씬 손쉽게 다공질실리콘층을 만들 수 있어 매우 흥미롭다.

그리하여, 본 연구에서는 실리콘단결정의 비선택식각(non-preferential)용으로 주로 사용되고 있는 HF:HNO₃:H₂O 용액에서 n-형 실리콘웨이퍼를 식각하여 다공질실리콘층을 만들고, 식각조건에 따른 발광특성 및 표면형상을 photoluminescence(PL) 및 atomic force microscopy(AFM)법에 의해 측정하였다.

II. 실험

비저항 3~5Ωcm의 P-doped Si(100)을 사용하여 화학식각에 의해 다공질실리콘(porous Si)을 만드는데 사용된 식각용액은 HF(49%), HNO₃(70.4%), CH₃COOH 및 정제된 물을 적당한 비율로 섞은 것이며, 식각을 균일하게 하기 위해 식각되는 동안 테프론 비이커를 잘 흔들어 주었다. 화학약품의 부피조성비율이 각각 HF:HNO₃:CH₃COOH:H₂O=3:5:3:10, HF:HNO₃:H₂O=1:5:10 및 HF:HNO₃:H₂O=4:1:5인 세 종류의 식각용액이 사용되었으며, 두번째의 식각용액에서 만들어진 다공질실리콘이 다른 것들에 비해 더 높은 photoluminescence(PL) 강도를 보였다. 따라서 본 논문에서는 특별한 지적이 없는한 이 용액에서 만들어진 다공질실리콘에 관한 것으로 제한하였다. 식각시간은 30초, 1~10분간 2분 간격으로 변화 하였으며, 식각되는 동안 시료표면에 형성되는 거품막을 없애기 위해 적당하게 용기를 흔들어 주었다.

다공질실리콘의 발광특성을 측정하기 위해 Ar⁺ 레이저의 514.5nm 레이저선을 이용하여 시료를 여기시켰으며, PL을 0.75m 분광기로 분광하고 PM 튜브로 검출하였다. 그리고 AFM(Park's Instrument Co.)을 이용하여 식각에 의해 만들어진 다공질실리콘의 표면형상을 측정하였다.

III. 실험결과 및 토의

HF:HNO₃ 혼합용액에서 실리콘의 식각과정은 잘 알려져 있는 바와 같이, HNO₃에 의해 실리콘이 산화되고 HF에 의해 이 산화물이 제거되는 과정이 계속되며, 다음 화학식에 의해 발생하는 HNO₂가 산화 촉매제로 작용한다²⁵⁾.



이 용액을 불로 희석시켜 실리콘을 식각할 경우 HNO₂의 발생이 아주느리게 일어나기 때문에 10분 이상 지나도 거의 식각이 되지 않았다. 따라서 고농도 HF:HNO₃ 용액에서 먼저 실리콘조각을 녹여(식각율이 매우 빨라 0.5cm² 조각의 경우 1분 내에 완전히 녹아버림) 산화 촉매제인 HNO₂를 많이 발생시킨 후 물을 첨가하고 시료를 식각함으로써 다공질실리콘막을 만들 수 있었다. 식각이 진행되는 동안 형광불빛(백색광) 아래서 시료표면의 색깔이 변하는 것을 관찰할 수 있다. 보통의 경우 처음에는 아무런 식각 징조가 나타나지 않다가 30초 정도가 되면 식각시작을 나타내는 표시로 시료표면에 검은 점들이 보이면서 빠르게 전 표면이 갈색으로 되고 곧 바로(40초 후) 바다색으로 변했다가 2분 후에는 노란색으로 변하였으며, 다공질실리콘층이 두꺼워짐에 따라(식각시간 6분후) 다시 바다색으로 변하였다. 그리고 식각시작 1분후부터 기포가 생기면서 시료표면에 달라 붙었으나 비이커를 적당히 흔들어 줌으로써 식각되고 있는 시료표면 으로부터 기포를 제거할 수 있었다. PL 측정 결과 식각시간이 30초, 1분인 시료에서는 PL이 거의 관측되지 않고 2분 이상 식각시킨 시료에서 PL이 잘 관측되어, 식각 초기에는 주로 HNO₂에 의해 산화막이 형성되며 1분이 지난 후부터 HF에 의해 산화막이 활발히 제거되면서 다공질실리콘이 형성되는 것으로 생각된다.

그림 1은 1:5:10 HF:HNO₃:H₂O 용액에서 5분 식각한 다공질실리콘으로부터 측정된 상온 및 저온(150K) PL 스펙트럼을 보여 준다. 다공질실리콘에서 측정되어지는 전형적인 상온 PL 스펙트럼이 관측되며, 낮은 온도에서 전체적인 스펙트럼 모양은 크게 변하지

않고 격자진동이 줄어들어 PL 강도가 조금 증가 하는 것을 알 수 있다. PL 스펙트럼의 피크 위치는 1.84eV 근처이고 반치폭은 약 0.36eV로 나타나 1 : 2 : 1 : 4 HF : HNO₃ : CH₃COOH : H₂O에서 식각된 다공질실리콘에 대한 PL 특성²⁴⁾과 거의 같은 결과를 보여준다. 한편 HF용액에서 양극산화법에 의해 만들어지는 다공질실리콘의 PL특성과 비교해 보면, 이 경우 양극산화조건 및 양극산화 후 여러가지 처리방법에 따라 피크 에너지 위치가 1.4~2.2eV이고 반치폭은 0.2~0.4eV 범위에서 보고된 바 있다^{10, 15, 23, 24)}. 그리고 그림 1에서 각각의 PL스펙트럼은 3번 분광한 것의 평균으로서 한번분광에 5분정도의 시간이 걸려 총 측정 시간은 15분 정도이다. 이 시간동안 514.5nm, 1mW/mm²의 Ar⁺ 레이저빔이 계속 시료에 조사 되어졌지만 PL강도에서 주목할만한 감소는 관측되지 않았다. 반면에 1 : 2 : 1 : 4 HF : HNO₃ : CH₃COOH : H₂O 용액에서 만든 다공질실리콘에 대해 488nm, 1kw/m² 레이저빔을 10분간 조사시켰을 때 현저하게 PL강도가 줄어들었다는 보고²⁴⁾도 있다.

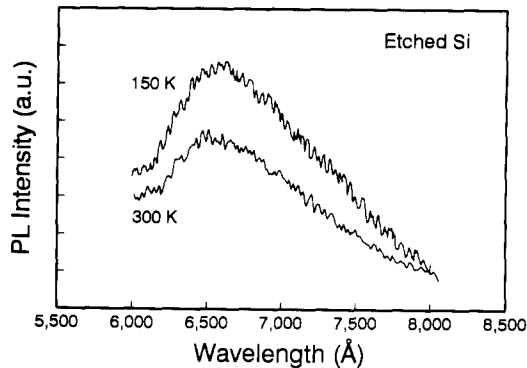


Fig. 1. Room temperature and low temperature (150K) PL spectra from the porous Si produced by etching for 5 min. in 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O etchant.

그림 2는 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O 용액에서 식각에 의해 만들어진 다공질실리콘의 식각시간에 따른 저온(150K) PL 스펙트럼을 보여주는데, PL 측정 조건상 PL강도의 절대값의 비교는 어렵지만 상대적인 비교는 가능하다. 1분 이하의 식각시간에서는 PL이 관측되

지 않고, 2분동안 식각한 시료에서 약하게 관측되며, 식각시간 5분정도에서 가장 강한 PL 강도를 보이고, 식각시간이 더 길어지면 PL 강도가 다시 줄어드는 경향을 보인다. 앞에서 살펴본 바와 같이, 식각시간에 따라(즉 다공질실리콘의 두께에 따라) 백색광 아래서 다공질실리콘층의 색깔이 다르게 보여지는데, 식각시간 2분에서(c) 옅은 갈색, 5분에서(a) 오렌지색 그리고 10분에서는(b) 바다색 이었다. Fathauer 등¹⁷⁾도 비슷한 용액에서 실리콘을 식각할때 식각시간이 지남에 따라 표면의 색깔이 갈색, 하늘색, 맑은 실리콘색, 노랑색 등으로 변하고, 색깔이 다른 영역에서 PL강도가 각각 다르며 노랑색 영역에서 가장 강한 PL 강도가 측정된다고 보고하였다. 식각시간에 따른 시료표면의 색깔 변화는 식각조건(사용된 실리콘 시료의 비저항, 결정방향, 도판트, 식각용액의 조성비 및 식각방법 등) 차이 때문에 본 실험과 약간 다르게 나타났으나, 시료표면 색깔에 따른 PL강도의 변화는 비슷한 경향을 보인다. 반면에 Sarathy등²⁴⁾은 HF : HNO₃ : H₂O : CH₃COOH 용액에서 실리콘을 식각하여 다공질실리콘을 만들었을때 PL강도가 식각시간에 무관하다고 보고하였는데, 이것은 초산이 첨가 됨으로써 나타나는 현상으로 생각된다. 본 실험에서는 HF : HNO₃ : H₂O 용액에 초산을 첨가하면 이것이 식각

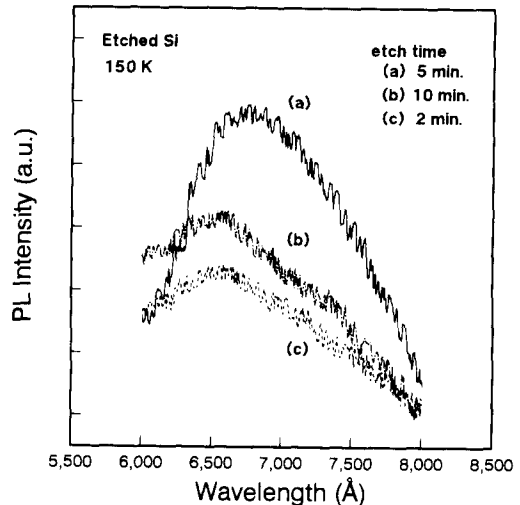


Fig. 2. Low temperature(150K) PL spectra from the porous silicon produced by etching in 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O etchant for (a) 5 min., (b) 10 min., and (c) 2 min.

중에 완충(buffer) 역할을 하면서 실리콘이 균일하게 식각되어 균질한 다공질실리콘층이 만들어져 높은 PL강도를 기대하고 첨가되는 초산의 양을 변화시켰으나 오히려 PL강도가 줄어들었으며, 최적 조건을 찾을 수 없었다.

그림 3은 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O 용액에서 5분간의 식각에 의해 웨이퍼 전면(front surface)(b)과 후면(backside surface)(a)에 만들어진 다공질실리콘층으로 부터의 상온 PL스펙트럼을 비교한 것인데, 웨이퍼 후면에 형성된 다공질실리콘의 PL강도가 더 강하고 피크 위치도 장파장쪽으로 이동한다. 본 실험에 사용된 실리콘웨이퍼의 전면은 화학·기계적(chemomechanical)으로 경면연마(polishing)된 상태이며, 후면은 10 μ m 크기의 연마재로 연마한 후 기계적 손상을 제거하기 위해 CP4 화학용액(3 : 5 : 3 HF : HNO₃ : CH₃COOH)으로 90초 정도 식각된 상태이다. 그리하여 웨이퍼 전면은 원자레벨로 평탄하며 후면은 nm 레벨의 표면거칠음(surface roughness)을 가지는 것 외에는 이 두경우 다공질층이 만들어지는 조건은 똑같다. 따라서 다공질층의 표면형상이 PL특성에 영향을 준다고 생각할 수 있으며, 실제 AFM측정 결과 표면형상의 차이점이 관측된다.(그림 5(c)(d)참조)

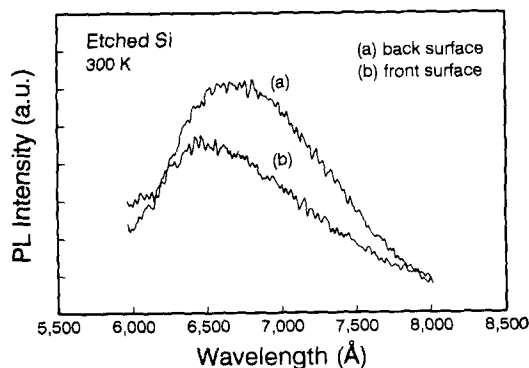


Fig. 3. Room temperature PL spectra from (a) the backside surface and (b) the frontside surface of the porous Si produced by etching for 5 min. in 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O etchant.

그림 4는 AFM으로 관측된 실리콘다공질층의 전형적인 표면형상으로서 밝게 보이는 영역이 검게 보이는 영역에 둘러 쌓여 표면이 평탄하지 않는 모자이크 모양을 보여주는데,

Shih 등¹⁹⁾이 1 : 3 : 5 HF : HNO₃ : H₂O 용액에서 4~6분간 식각한 시료의 평면을 투과전자현미경으로 관측한 모양과 매우 비슷하며, 양극산화법에 의해 만들어진 다공질실리콘 표면의 주사전자현미경 사진²⁰⁾과 비교할 때 표면형상의 크기(surface feature size)가 더 작은 것을 알 수 있다. 그리고 식각시간에 따른 표면형상을 자세히 비교하기 위해 주사(scanning) 거리를 짧게하여 AFM을 측정된 것이 그림 5이다. 그림 5(a) 및 (b)는 각각 2분, 10분동안 식각한 시료의 표면형상이고 (c)와 (d)는 식각시간이 5분인 시료의 전면(c)과 후면(d)의 모습이다. 식각시간에 따라 [a(2분)→c(5분)→b(10분)] 표면형상크기가 점점 작아지는 것을 관측할 수 있으며, PL강도가 가장 높은 (c)의 경우 표면형상크기가 평균 1,500~2,000 Å 정도이다. 한편 표면형상크기에 따른 PL측정 결과(그림 2)를 보면 PL강도에서 주목할 만한 변화를 나타내며, 피크위치 변화는 거의 관측되지 않는 것으로 보아 본 실험에서 만들어진 다공질실리콘의 발광에 양자구속효과와 영향은 크지 않은 것으로 여겨지며, 표면형상에 따라 PL강도에 변화가 있는 것은 표면형상에 따라 PL의 반사상태가 다르게 되어 PL강도에 영향을 주는 것으로 생각된다. 그리고 5분간 식각한 시료의 전면(c)과 후면(d)의 표면형상을 비교해보면 뚜렷한 차이점이 관측되는데, (d)의 경우 (c)에서 관측되는 표면형상 외에 폭 100 Å 내외의 주름살

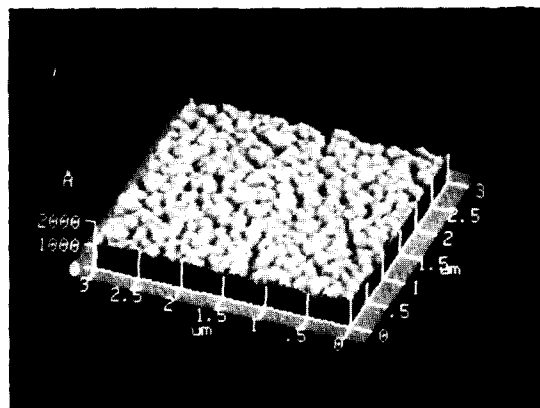


Fig. 4. Typical surface topography of the porous Si, produced by etching for 5 min. in 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O etchant, observed by atomic force microscopy (AFM).

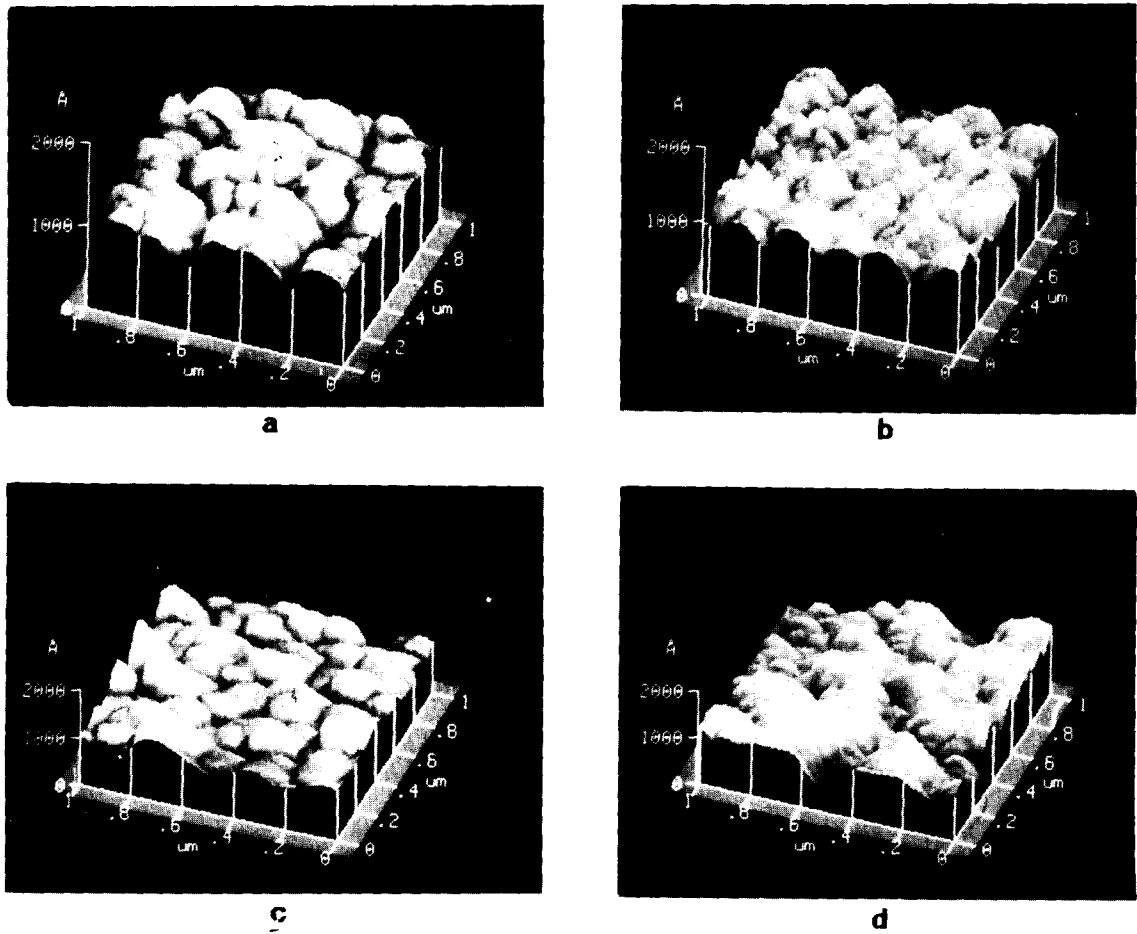


Fig. 5. Surface topographies of the porous silicons, produced by etching for (a) 2 min., (b) 10 min., (c) 5 min., (frontside surface), and (d) 5 min. (backside surface) in 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O etchant, observed by AFM.

모양을 가지는 새로운 표면형상이 나타나며, 이것은 식각하기전 시료표면의 거칠음 때문에 생긴 것이다. 그림 3에서 이 시료의 전면과 후면으로부터의 PL스펙트럼을 비교해 볼 때, PL강도와 피크위치가 모두 변하는 것을 관측할 수 있어, 이러한 미세구조가 PL 발광특성에 영향을 주는 것으로 이겨진다.

IV. 결 론

3종류의 화학식각 용액(3 : 5 : 3 : 10 HF : HNO₃ : CH₃COOH : H₂O, 1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O, 4 : 1 : 5 HF : HNO₃ : H₂O)을 이용하여 n형 실리콘웨이퍼를 식각함으로써 다공질 실리콘층을 만들고 그 발광특성과 표면형상을 PL 및 AFM으로 측정하였다.

1 : 5 : 10 HF : HNO₃ : H₂O 용액에서 만들어진 다공질실리콘이 가장 좋은 상온 발광특성을 보였으며, 상온 PL피크 위치는 1.84eV 근처이고 반치폭이 약 0.36eV로 나타나 양극산화법에 의해 만들어진 다공질실리콘에서 관측되는 PL특성과 대등한 특성을 보인다. 식각시간에 따라 백색광 아래서 시료표면의 색깔이 다르게 나타나며 식각시간 5분 정도일 때 시료표면의 색깔이 약한 오렌지색으로 보이며, 이때 PL강도가 가장 높았다.

AFM측정 결과 다공질실리콘 표면은 거칠음을 가지는 모자이크모양을 보이고 식각시간이 길어질수록 표면형상의 크기가 작아졌으며 PL강도가 가장 높은 식각시간 5분정도에서 표면형상의 크기가 평균 1,500~2,000 Å 정도

이다.

양극산화법 보다 비교적 쉬운 방법으로 만들어 질 수 있는 식각에 의한 다공질실리콘의 발광특성 및 열적, 구조적 안정성 등에 관한 연구가 계속 요구되며 현재 진행중에 있다.

감사의 글

본 연구는 “93년도 교육부 반도체 분야 학술연구조성비”에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1958).
2. D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. **105**, 402 (1958).
3. T. Unagami and M. Seki, J. Electrochem. Soc. **125**, 1339(1978).
4. G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, and J.C. Pfister, J. Electrochem. Soc. **130**, 1611 (1983).
5. H. Sugiyama and O. Nittono, J. Crystal Growth **103**, 156(1990).
6. K.H. Kim, G. Bai, M-A. Nicolet, and A. Venezia, J. Appl. Phys. **69**, 2201 (1991).
7. Y.C. Kao, K.L. Wang, B.J. Wu, T.L. Lin, C.W. Nieh, D. Tamieson, and G. Bai, Appl. Phys. Lett. **51**, 1809(1987).
8. T. Ito and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1219(1987).
9. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, and J.M. Keen, J. Appl. Phys. **70**, 422(1991).
10. L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
11. A.G. Cullis and L.T. Canham, Nature **353**, 335(1991).
12. V. Lehmann and U. Gosele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856(1991).
13. S. Gardelis, J.S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R.A. Kubiak, T.E. Whall, and E. H.C. Parker, Appl. Phys. Lett. **59**, 2118 (1991).
14. S.Y. Ren, and J.D. Dow, Phys. Rev. **B45**, 6492(1992).
15. C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell, B.K. Hance, and J.M. White, Appl. Phys. Lett. **59**, 2814(1991).
16. Y.H. Seo, H.-J. Lee, H.I. Jeon, D.H. Oh, K. S. Nahm, Y.H. Lee, E.-K. Suh, H.J. Lee, and Y.G. Hwang, Appl. Phys. Lett. **62**, 1812 (1993).
17. R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and R.P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. **60**, 995 (1992).
18. K.H. Jung, S. Shih, D.L. Kwong, T. George, T.L. Lin, H.Y. Liu, and J. Zavada, J. Electrochem. Soc. **139**, 3363(1992).
19. S. Shih, K.H. Jung, R.Z. Qian, and D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett. **62**, 567(1993).
20. T.Tsu, H. Chen, and M. Dutta, Appl. Phys. Lett. **60**, 112 (1992).
21. Z. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G.S. Higashi, and Temkin, Appl. Phys. Lett. **60**, 2086(1992).
22. R.P. Vasquez, R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and T.L. Lin, Appl. Phys. Lett. **60**, 1004(1992).
23. H.-J. Lee, Y.H. Seo, D.-H. Oh, K.S. Nahm, E.-K. Suh, Y.H. Lee, H.J. Lee, Y.G. Hwang, K.-H. Park, S.H. Chang, and E.H. Lee, Appl. Phys. Lett. **62**, 855(1993).
24. J. Sarathy, S. Shih, Kim Jung, C. Tsai, K.-H. Li, D.-L. Kwong, J.C. Campbell, S.-L. Yau, and A.J. Bard, Appl. Phys. Lett. **60**, 1532(1992).
25. W.B. Dubbelday, D.M. Szaflarski, R.L. Shimabukuro, S.D. Russell, and M.J. Sailor, Appl. Phys. Lett. **62**, 1694(1993).