

## Spark process법을 이용한 photoluminescence용 실리콘의 제조 및 특성

장성식\*, 강동헌

\*교토대학 공과대학 Mesoscopic 재료연구센터, 교토 606, 일본

수원대학교 공과대학 전자재료공학과, 수원, 445-743

## Fabrication and characteristics of photoluminescing Si prepared by spark process

Sung Sik Chang\* and Dong Heon Kang

\* *Mesoscopic Materials Research Center, Faculty of Engineering, Kyoto University,*

*Kyoto 606, Japan*

*Department of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea*

요 약 건식 spark 방법에 의하여 상온에서 광 발광하는 실리콘을 제작하였다. Anodically etching된 다공성 실리콘에 비하여 spark법에 의해 제조된 광 발광 실리콘의 발광 peak는 520 nm로 청색으로 전이되어 있었다. 또한 spark법으로 제조된 실리콘의 경우 UV 노출에 의한 광 발광력의 안정성이 매우 높게 나타났다. High resolution TEM, XRD 연구 결과를 통하여 spark법으로 제조한 실리콘은 작은 다결정성 nanocrystalline 입자가 주로 비정질 SiO<sub>2</sub>에 의하여 에워 싸여져 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract Visible photoluminescing (PL) silicon at room temperature has been prepared by a dry technique, that is, by spark processing, contrary to anodically etched porous silicon. PL peak maximum of photoluminescing spark processed Si was shifted to blue 520 nm. The stability of spark processed Si towards degradation upon UV radiation was found to be extremely high. Results from high resolution TEM, XRD and XPS studies suggest that spark processed silicon involves minute nanocrystalline (polycrystalline) particles which are imbedded in an amorphous matrix, preferably SiO<sub>2</sub>.

## 1. 서 론

실리콘은 마이크로 일렉트로닉스의 기본 물질로 광범위하게 사용되어 오고 있으며, 특히 기존의 실리콘 기술을 이용한 광 전자 재료로서의 실리콘의 사용은 지난 수 십년동안 매우 관심있게 시도되어 왔다. 그러나 실리콘은 indirect band gap(1.1 eV)을 지니고 있어서 적외선 영역에서 매우 약한 발광 현상을 나타내므로 광 전자 재료의 개발은 다양한 direct band gap 특성을 보이는 III-V, II-VI 등의 화합물 반도체 재료를 중심으로 연구되어 오고 있다. 그럼에도 불구하고 비교적 제조가 용이하고 재현성이 우수한 실리콘을 기초로한 광 전자 재료에 관련된 연구가 다양한 형태로 꾸준히 시도되어 오고 있으며, 최근에는 다공성 실리콘(porous silicon)으로부터 가시광선 영역에서 III-V 화합물 반도체 물질의 photoluminescence (PL) intensity에 비교할 만한 광 발광 현상이 보고된 바 있다[1,2].

특히 상온, 가시광선 영역에서 발광하는 다공성 실리콘의 발견은 높은 광 효율과 제조 공정의 용이성 등으로 인하여 주목을 받기 시작하였다. 다공성 실리콘 박막층은 일반적으로 HF 용액하에서 실리콘의 anodic etching 또는 HF의 산화성 용액에서의 stain etching 등에 의하여 제조되므로 분자흡착, siloxene 또는  $\text{SiH}_2$ 에 의한 발광 등 다공성 실리콘 형성 과정중의 화학적인 반응에 연관된 물성 변화가 발광 특성에 중요한 영향을 주고 있음이 다양하게 보고되고 있다. 그러나 실리콘으로부터 광 방출 porous 구조를 제조하는 anodic etching 방법등은 비교적 간단하며, 비용이 저렴하고 기존의 실리콘 공정 기술과의 접합이 용이함 등의 장점이 있는 반면, 발광의 저하와 관련되는 표면의

수소흡착, 독성화학물, 그리고 청색 및 녹색 발광의 어려움 등의 문제점이 있는 실정이다 [3-6]. 이에 따라 최근에는 Hummel등이 전식 방법인 spark process를 이용하여 가공 제조한 실리콘의 상온, 가시광선 영역에서의 광 발광 현상을 보고한 이후, 관련 연구가 다양하게 계속되고 있다[7-9].

따라서 본 연구에서는 unipolar pulsed discharge를 이용한 spark process 방법으로 광 발광용 실리콘을 제조하여, 구조 및 광 발광 특성에 대하여 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 unipolar pulsed discharge를 이용한 spark process technique로 제조하였다. 사용된 장치의 구조는 Fig. 1에서와 같이 제작되었다. 고압하에서 spark를 유도하는 영역인 tip과 Si wafer 사이의 거리 즉 spark gap은 조건 변화를 통해 1 mm로 택하였으며, repetition frequency는 16.7 kHz, pulse length는 약 0.02  $\mu\text{s}$ 가 사용되었다. 이때 tip으로는 높은 전하밀도를 나타내는 spark source로서 활용하기 위하여 텅스텐(W) 재질을 선

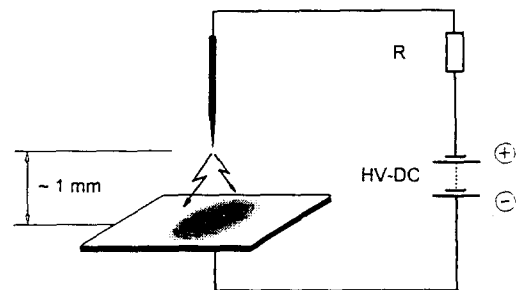


Fig. 1. Schematic diagram of unipolar spark process.

택하여 사용하였다. 모든 시편은  $(3 \sim 9) \times 10^{18}$  Boron atom/cm<sup>3</sup>을 포함하고 있는 p-type Si wafer를 사용하였고 주어진 spark processing 방법에 따라서 약 4시간 처리 후 직경 약 3 mm, 두께 약 100  $\mu$ m를 가지는 시편을 제조할 수 있었다. 이러한 공정을 통하여 매우 빠른 porous 층 형성과 보다 광 발광 효율이 높은 실리콘을 얻을 수 있었다. 한편, 건식 spark process 결과와 비교하기 위해서 습식 anodic etched silicon 시편은 Canham이 이미 보고한 방법에 따라서 준비하였다[1].

Spark process법으로 제조한 실리콘의 표면 조성은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 확인하였으며, 제조된 실리콘의 구조 분석은 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 행하였다. 또한 제조된 실리콘의 미세구조는 Scanning electron microscopy(SEM) 및 Transmission electron microscopy(TEM)을 이용하여 관찰하였다.

PL 측정은 325 nm 파장을 지닌 He-Cd UV laser를 사용하여 상온에서 측정하였고, 시편에서의 laser power density는 0.3 W/cm<sup>2</sup>이 사용되었다. 또한 detection system에는 시편 이후에 산란된 laser 빛을 차단하기 위해서 348 nm에서 50 % transmittance를 지닌 long pass band filter를 설치하였다. 모여진 빛은 scanning grating monochromator에 의해 분산된 후, 각 강도는 GaAs detector가 부착된 photomultiplier tube로써 확인되었다. 이때 350 ~ 850 nm까지의 측정은 통상 6분이 소요되었다.

### 3. 연구 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조 및 결정구조

Fig. 2는 실험부에서 나타낸 조건으로 spark process법을 이용하여 제조한 실리콘의 미세구조를 보여주고 있다. 제조된 실리콘의 형태는 직경이 약 70 nm의 silicon cluster와 10 ~ 200 nm 폭을 지닌 pore로서 이뤄져 있

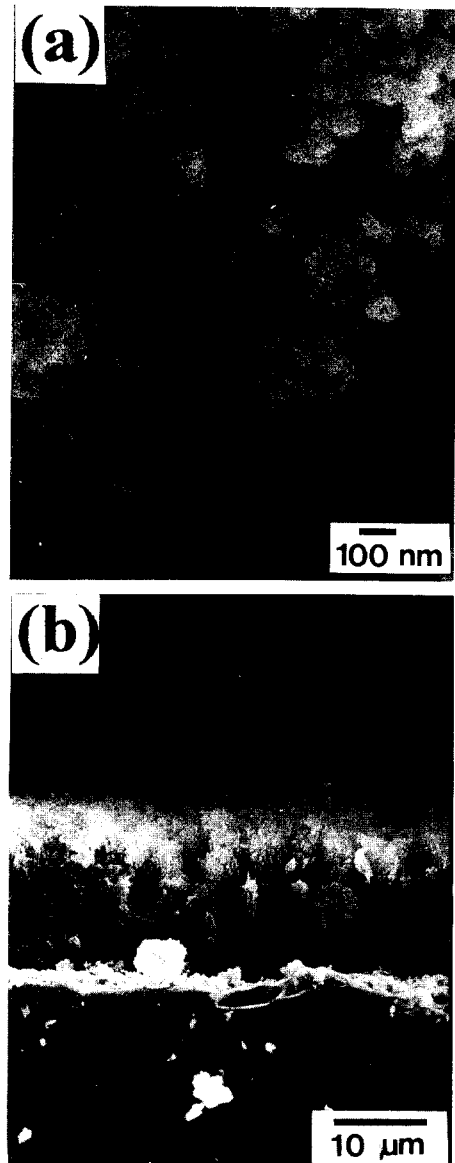


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) plane view and (b) cross-section of spark processed Si.

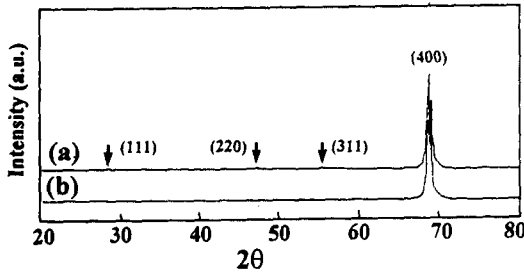


Fig. 3. XRD patterns of (a) spark processed and (b) untreated Si.

는 porous한 형태를 이루고 있음을 알 수 있다. Imai등은 pore 직경이 1~100 nm에 해당하는 다공성 실리콘의 경우 약 20~80% 정도의 기공도를 보임을 보고한 바 있다 [10]. BET에 의해 측정된 표면 면적은 anodic etching의 경우에 비하여 비교적 작은 약 3 m<sup>2</sup>/g 정도였다. Fig. 2 (b)에는 spark process법에 의해 제조된 실리콘의 단면 사진을 나타내었다. Macropore가 porous silicon/silicon의 interface까지 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Spark process법에 의해 준비한 실리콘 및 비처리 실리콘(untreated silicon)에 대한 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. Untreated silicon은 단결정 (100) wafer의 특징인 (400) 특성 peak만을 보여주고 있었다. 그러나, spark process법으로 제조한 시편을 조사한 경우에는 약한 (111), (220) 그리고 (311) peak(화살표 표시)가 성장함을 관찰할 수 있었다. 이러한 peak들은 JCPDS file에서 확인할 수 있듯이 ( $2\theta = 28.442, 47.302, 56.121$ ) 다결정성 실리콘에서 일반적으로 나타날 수 있는 것이므로 spark processing에 의하여 단결정 실리콘이 결과적으로 다결정화되는 현상이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상을 좀더 정확히 확인하기 위하여 high resolution TEM을

이용한 미세구조 및 diffraction pattern을 관찰하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 다양한 크기의 미소결정이 비정질 matrix에 싸여 있음을 Fig. 4의 TEM 사진을 통하여 알 수 있으며, (a) 영역에 해당하는 전자 회절 분석 결과를 보면 결정구조는 다결정성을 지니고 있으며 radii는 실리콘의 d spacing 값과 거의 일치하고 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4 (b) 영역의 회절 그림은 spark process법에 의해 제조된 실리콘의 matrix가 비정질임을 나타내고 있다.

이러한 spark process법에 의해 제조된 silicon의 조성을 확인하기 위하여 untreated Si 및 spark processed silicon의 XPS binding energy를 측정하여 XPS handbook에서 주어진 값과 비교하여 Table 1에 나타내었다 [11]. 실리콘을 spark processing 함에 따라 측정된 peak 값이 100 eV에서 103.4 eV로

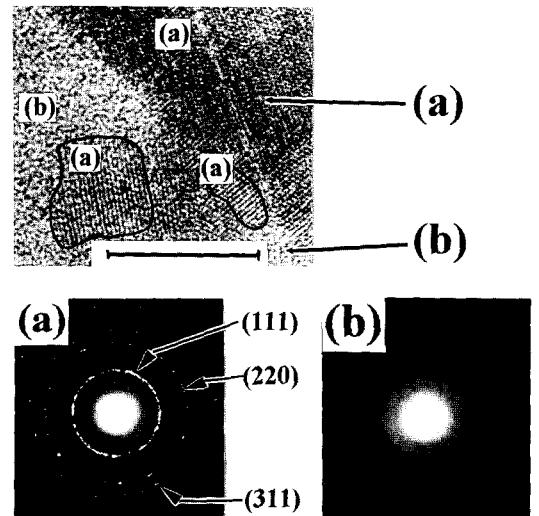


Fig. 4. Transmission electron micrographs of spark processed Si and electron diffraction patterns of area (a) : crystalline and (b) : amorphous (bar = 10 nm).

Table 1

XPS binding energies for bulk silicon and spark - processed silicon

Type	Binding energy (eV)	
	Observed peak value	Reference XPS peak value [11]
Bulk Si	100 eV	Si : 99.3 eV
Spark - processed Si	103.4 eV	Si in SiO <sub>2</sub> : 103.3 eV

변화된 결과를 보였는데, 이로써 SiO<sub>2</sub>가 표면 또는 spark processed silicon의 내부에 존재하고 있음을 예상할 수 있겠다.

### 3.2. PL 특성

Fig. 5 (a)는 spark process법에 의해 제조된 시편의 상온에서의 파장 변화에 따른 PL peak의 변화를 보여 주고 있다. Peak spectra의 비교를 위하여 습식 anodic etching에 의하여 제조된 시편의 PL 특성(b)도 동시에 나타내었다. 이때 ambient 조건에서 제조된

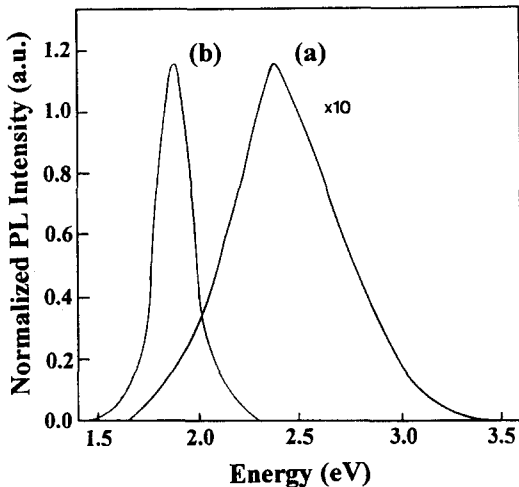


Fig. 5. PL intensity vs. laser excitation energy for (a) spark processed and (b) anodically etched Si.

spark process 실리콘의 경우 wafer 뒷면에서 열전대에 의하여 측정된 온도는 약 100°C 정도였다. 그러나 실제로는 국소적인 spark 현상과 실리콘의 낮은 열전달을 고려한다면 온도는 훨씬 높을 것으로 예상되어지며 이러한 시편 제조시의 온도도 PL 특성에 영향을 미칠것으로 예상되는데 그 효과는 현재 연구 중에 있다. Fig. 5 (a)를 보면 spark process법으로 제조한 실리콘은 녹색 영역인 약 520 nm(2.38 eV)에서 PL peak가 관찰 되었다. 이것은 anodic etching한 다공성 실리콘의 일반적인 luminescence peak 위치인 660 nm(1.88 eV)[1]보다 blue shift되어 있는 특성을 보이고 있으나, 반면에 PL intensity는 약 10배 정도 낮은 값에 해당됨을 알 수 있다. 이때 anodically etched 다공성 실리콘의 발광 강도는 자외선 laser 노출에서 급격히 감소하므로 본 실험에서는 500~800 nm 영역에서만 측정되었다.

Fig. 6은 spark process법에 의해 제조된 시편과 anodic etching에 의해서 제조된 시편의 0.3 W/cm<sup>2</sup>의 He-Cd UV laser 노출시간에 따른 발광 강도를 측정함으로써 시간에 따른 발광 성능의 안정성을 조사한 결과이다. 주어진 시간 영역하에서 spark에 의하여 제조된 시편 (a)의 발광 강도는 매우 안정한 편이나 습식 제조된 다공성 실리콘 (b)의 경우는 5분 내지 10분 안에 초기 발광 강도의

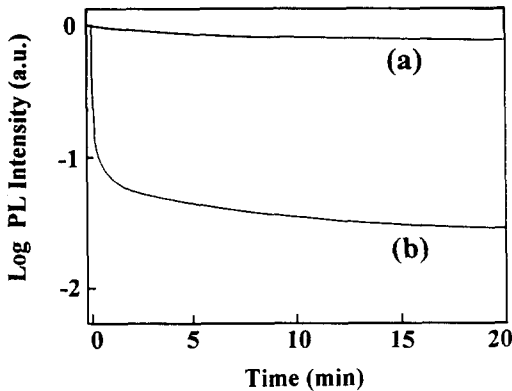


Fig. 6. Degradation rate of PL intensity to 325 nm laser light for (a) spark processed and (b) anodically etched Si.

90 % 이상을 잃는 것이 관찰되었다. 이러한 UV에 노출된 anodically etched 다공성 실리콘의 발광 강도의 감소 현상은 이미 Collins 및 Nishitani 등에 의해 보고된 바 있으며 그러한 현상은 실리콘 표면의 hydride 손실에 의한 것으로 생각되어지고 있다[12,13]. 반면에 spark 방법에 의하여 제조된 발광 실리콘의 경우에는 앞서 살펴 본 바와 같이 안정한 산화물 층의 형성을 통한 passivation 특성에 기인하여, UV 노출하에서 매우 안정한 발광 강도를 유지하고 있는 것으로 생각되어진다.

#### 4. 결 론

건식 spark process법으로 상온, 녹색 영역에서(520 nm) 광 발광하는(습식인 anodic etching으로 제조된 다공성 실리콘의 경우 적색 발광) 실리콘을 제조하였다. spark process법에 의해 제조된 발광 실리콘의 발광 강도는 습식에 의해 제조된 시편의 1/10 정도이나 자외선 노출에서의 발광 안정도는

훨씬 큰 것으로 확인되었다. 이러한 발광 실리콘은 porous like 구조를 지니고 있으며 spark 공정을 통하여 randomly 배열된 nanocrystal이 비정질 matrix(주로 SiO<sub>2</sub>)에 의해 passivation되어 있음을 미세구조 관찰로서 확인할 수 있었고 이것이 발광 안정도의 원인이라고 생각되어 진다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 59 (1990) 1046.
- [ 2 ] V. Lehmann and U. Gosele, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 859.
- [ 3 ] Z.Y. Xu, M. Gal and M. Gross, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1375.
- [ 4 ] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak and M. Cardona, Phys. Rev. B 48 (1993) 8172.
- [ 5 ] S.M. Prokes, J.A. Freitas, Jr. and P.C. Searson, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3295.
- [ 6 ] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis and J.C. Tsang, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 6393.
- [ 7 ] R.E. Hummel and S.S. Chang, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1965.
- [ 8 ] D. Ruter and W. Bauhofer, J. Luminescence 57 (1993) 19.
- [ 9 ] E.F. Steigmeier, H. Auderset, B. Delly and R. Morf, J. Luminescence 57 (1993) 9.
- [ 10 ] K. Imai and H. Unno, IEEE Trans. Electron Device ED-31 (1984) 200.
- [ 11 ] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol

and K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Chastain Ed. (Perkin-Elmer Corp., 1992) p. 56.

[12] R.T. Collins, M.A. Tischler and J.H.

Stathis, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1649.

[13] H. Nishitani, H. Nakata, Y. Fujiwara and Ohyama, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1577.