

다공성 실리콘의 제조 및 특성에 관한 연구

이철환, 조원일, 백지흠, 박성용, 안춘호*, 유종훈**, 조병원, 윤경석

한국과학기술연구원 화공연구부, *(주)실트론 연구소

**고려대학교 자연과학대학 물리학과

Fabrication and Characteristics of Porous Silicon

C. W. Yi, W. I. Cho, C. H. Paik, S. Y. Park, C. H. Ann*,
 J. H. Lyou**, B. W. Cho, and K. S. Yun

Div. of Chemical Eng., KIST P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

*Research Center, Siltron, Inc. Kumi 730-350, KyungBuk, Korea

**Dept. of Physics, Korea University Chochiwon-Eup 360-790, ChungNam, Korea

Abstract

A highly porous silicon layer was fabricated by anodizing single crystalline silicon in a dilute solution of hydrofluoric acid. The color of the porous silicon changed from red and blue to yellow gold during the anodizing process. The current-voltage (I-V) curve of the anodizing process showed a typical Schottky diode rectification form. The cell voltage decreased with the increase of HF concentration in the solution at high current range. However, the voltage was independent on HF concentration in the solution at low current range. The pore size was dependant on anodizing condition (HF concentration, current and anodizing time). The pore size and wall width of porous silicon layer were 4~6 and 1~3 nm, respectively. Surface of the porous silicon was covered with silicon compound(SiH_x etc.) according to IR spectrum analysis. The peak wavelength and width of photoluminescence (PL) spectrum of porous silicon were 650~850 nm (1.5~1.9 eV) and 250 nm, respectively. The photoluminescence intensity and peak wavelength, and porosity of porous silicon increased with increasing anodizing current and decreased with increasing HF concentration in the anodizing solution.

1. 서 론

실리콘은 지구상에서 산소 다음으로 풍부하게 존재하는 물질로서 그 원료가 무한정하고, 제조공정상의 연구개발로 그 단결정의 크기를 계속하여 증가시켜 저렴한 가격으로 공급되기 때문에, 화합물

반도체의 등장에도 불구하고, 전자 소자의 주된 반도체 재료로서 군림하고 있다. 그러나 실리콘은 전자-정공 쌍이 재결합을 할 때 간접 재결합을 하며, 또한 에너지 띠 간격이 1.1 eV로 적외선 영역에 존재하기 때문에 가시 영역의 빛을 효율성 있게 발하지 못하여 발광 소자로서의 이용은 전무하였다.

다공성 실리콘에 대한 연구는 1950년대 말 Uhlig가 HF수용액에서 실리콘을 전기화학적으로 식각하는 과정에서 처음으로 다공성 실리콘의 생성을 관찰한 이후, 최근 들어 집적회로의 절연 기술에 이용되어 왔다^[1-2]. Si_x-Ge_y규칙 초격자 구조가 zone folding에 기인하는 준직접 전이성질 (pseudo-direct transition property)을 갖고 있다고 발표되어^[3-4], 실리콘을 균간으로 하는 재료에서의 발광에 대한 연구가 활기를 띠웠으나, 이 재료는 아직 상온에서 다른 실용화된 발광소자에 비해 양자효율이 매우 낮다. 이러한 실리콘의 낮은 발광효율을 개선하기 위하여 등전자 중심을 만드는 결함이나 불순물 결합 화합물을 도입하는 연구^[5-7]와 넓은 밴드갭을 갖는 α -Si_{1-x}C_x:H ($E_g = \sim 2.65$ eV)^[8], α -SiO₂:H ($E_g = \sim 5$ eV)^[9] 또는 α -SiH_x^[10]과 같은 실리콘화합물에 대한 연구가 있었으나, 제조공정의 어려움, 구조적 불안정성 또는 상온에서의 낮은 양자효율로 인하여 실용화를 위한 연구가 더욱 많이 필요한 것으로 알려졌다.

이러한 가운데, 1990년 영국의 Chanham에 의해 p-형 실리콘 기판을 양극산화시켜 실리콘 표면에 다공성 실리콘을 형성시킨 후 아르곤 레이저를 조사하는 과정에서 발견된 가시광선 영역에서의 발광현상은 많은 반향을 불러 일으켰으며^[11], 이에 따라서 다공성 실리콘의 발광현상에 관한 연구가 가속화되었다. 1991년에는 Halimaoui가 불산 수용액에서 실리콘의 양극산화중에 in-situ방법에 의해 EL 스펙트럼을 가시광선 영역에서 얻었으며^[12], 같은 해 Richter는 n-형 실리콘을 가지고 EL을 측정한 결과 그 파장은 PL의 파장과 일치함을 보였다^[13]. 현재 국내외의 많은 연구가들에 의하여 다공성 실리콘을 발광소자로 사용하기 위하여 다공성 실리콘의 발광기구에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 실리콘을 차세대 발광소자로 이용할 수 있는 가능성을 모색하기 위하여, 묽은 불산 수용액 중에서 다양한 양극산화 조건을 사용하여

다공성 실리콘을 제조하였으며, 실리콘 양극산화의 전기화학적 특성과 각 제조조건에 따른 다공성 실리콘의 구조 및 발광특성을 연구하였다.

2. 실험

2. 1. 시편 준비

불순물인 붕소의 농도는 $3\sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이며, (100) 방향을 갖고 있는 p-형 단결정 실리콘웨이퍼를 사용하였다. Fig. 1에 나타낸 제조공정에 따라서, 먼저 실리콘 웨이퍼를 약한 불산 용액으로 상온에서 표면에 형성된 실리콘 산화막을 제거한 다음, 웨이퍼 뒷면에 전자빔 증착법에 의하여 전기리드선을 연결하기 위하여 알루미늄을 500 nm의 두께로 형성하였다. 이때 사용된 전자빔 증착 장치는 Leybold사의 Univex-450 장치였으며, 박막의 증착속도와 두께는 Inficon사의 IC-6000 박막두께 제어기를 사용하여 조절하였다. Al과 실리콘의 접촉 저항을 줄이기 위하여 웨이퍼를 450°C에서 질소 분위기로 10분간 열처리하였다. 이렇게 열처

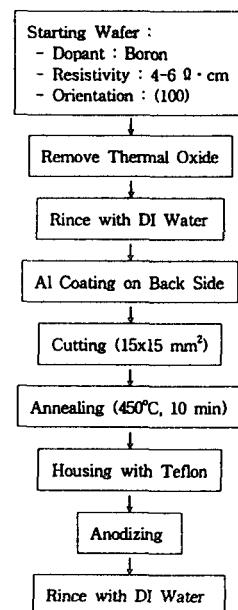


Fig. 1. Preparation steps of silicon for anodizing.

리가 끝난 시편은 양극산화시, 산화를 위한 실리콘 표면을 제외한 부분을 불산수용액으로 부터 격리시키기 위하여 테프론 집에 넣어 사용하였다.

2. 2. 양극산화 및 특성 관찰

전해액으로서는 불산용액을 D. I. water에 희석시켜 사용하였으며, 대전극 및 참조전극은 백금을 이용하였다. 양극산화 실험은 Fig. 2와 같은 장치에서 이루어졌으며, 공급되는 전원은 Hokuto Denko 사의 Arbitrary Function Generator HB-105와 Sycopel Scientific사의 P/G-stat 251을 사용하여 공급하였다. 양극산화시 일전극에 형성되는 수소 가스는 펌프를 이용하여 전해조 내의 불산 수용액을 일전극에 일정한 속도로 분사하여 제거되도록 하였다.

다공성 실리콘의 구조 및 조직을 관찰하기 위하여, 전자 투과 현미경 (Philips Co., CM 30), XRD (Rigaku Co., D/MAX- III A) 그리고 FT-

IR(Bruker Co., IFR 120HR)을 사용하였다. PL 측정장치는 여기광원장치, 저온장치, 분광장치 및 감광장치로 구성된 것을 사용하였다. 광원으로서는 최대 강도 4 W의 아르곤 이온 레이저 (Spectra Physics 2016, 514.5 nm)를 사용하였다. 레이저에서 나온 빛은 광학 필터와 렌즈를 거쳐 시편으로 적당한 각도를 가지고 입사되며, 시편으로부터 나오는 빛은 수정 렌즈와 필터를 경유하여 초점거리가 3/4 m인 단색기 (SPEX 1702)에서 분광된다. 분광기의 Grating과정을 거쳐서 나온 광학적 신호는 다시 광 증폭관 (RCA C31034)으로 감지하여 전기적 신호로 바뀌게 되고 이 신호는 단절기를 기준으로 하는 임금 고정 증폭기 (EG & G 5206)에서 증폭된다. 저온 장치는 He 가스 폐쇄 회로 냉각기 (Heliplex HS-4)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 전류-전압 곡선 특성

실리콘의 양극산화시 실리콘과 불산용액의 계면에서 나타나는 전류-전압 곡선은 Schottky 모델에 기초하는데, 반도체인 실리콘 웨이퍼를 전해질에 침적하여 전원을 인가하는 경우, 반도체 표면에는 표면에 흡착되는 이온 또는 가해지는 전원에 의하여 여러 형태의 공간전하 이중층이 형성되며, 전류의 흐름 만을 고려하면 이 반도체 전극은 Schottky barrier diode가 된다¹⁴⁾. 전해질 용액으로부터 반도체전극 또는 반도체전극으로부터 전해질 용액으로의 전류흐름은 용액의 저항성분과 전극표면에서의 전기화학반응 및 Schottky 장벽을 갖는 반도체 전극을 통하는 3종류의 전기회로를 거쳐서 일어난다. 전기화학반응은 반도체 전극의 용해, 산화물의 형성 또는 다공성 실리콘층의 형성을 고려할 수 있다.

Fig. 3에 25% 불산 수용액에서 얻어진 전류-전압 곡선을 보였는데, -0.52 V에서 나타나는 전

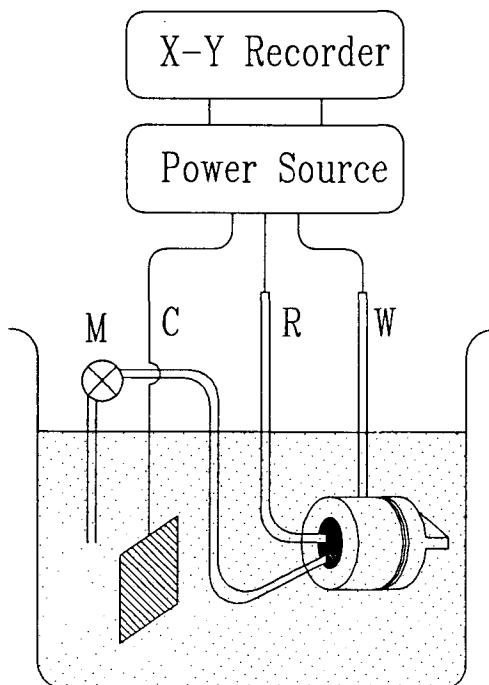


Fig. 2. Schematic diagram of anodizing apparatus.

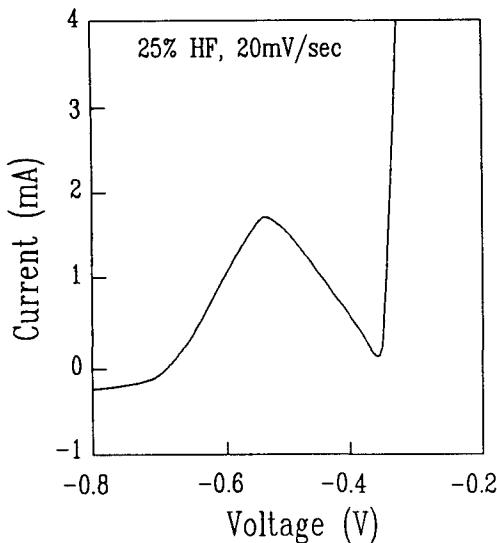


Fig. 3. Typical current-voltage curve of p-Si in 25 % HF solution.

류피크는 반도체 전극 표면에서 나타나는 다공성 실리콘의 생성에 따른 것이며, 이 영역에서 수소 가스의 발생이 일어나 균일한 다공성 실리콘의 생성을 억제하게 되므로, 용액을 실리콘 전극의 표면에 분사시킴으로써 제거하였다. 피크전류를 나타내는 전압을 지나 전압이 더 증가하면, 실리콘 전극의 전해연마가 일어나며, 이러한 불산용액에서의 전해연마는 SiO_2 의 생성에 뒤따라 일어난다¹⁵⁾. 전류의 감소에 이어서 전류의 크기가 포화되는 영역, 즉 일반적인 양극산화 실험에서 나타나는 부동태막이 안정한 구역이 나타나지 않는 것은 강한 에칭성을 갖는 불산 수용액을 사용하는데 따른 것이다. -0.3 V 이상에서 나타나는 급격한 전류의 증가는 부동태 층의 파괴에 따른 반도체 전극표면의 급격한 용해에 기인하는 것이다.

Fig. 4에 저전압영역에서 불산용액의 농도변화에 따른 전류의 크기를 나타냈는데, 이 결과에 따르면, 실리콘 전극에서 다공성 실리콘의 생성이 Tafel법칙을 따라 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 다공성 실리콘의 형성 반응이 실리콘 전극과 불

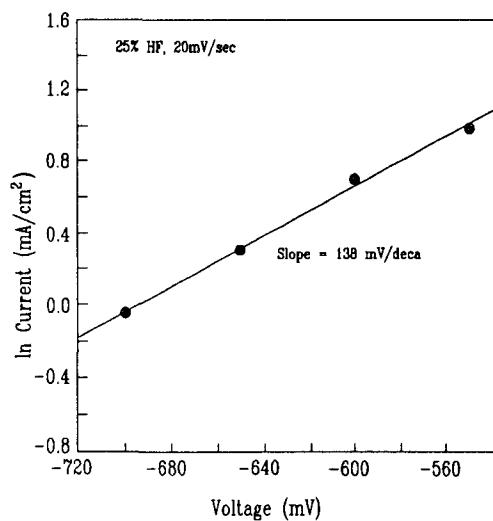
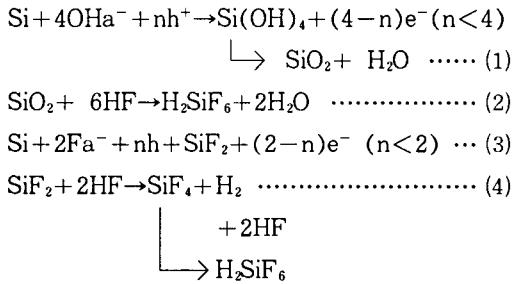


Fig. 4. Critical current densities as a function of HF concentration.

산 용액사이의 전해액 계면에 형성되는 Helmholtz 이중층에서의 전하이동 반응이나, 실리콘 전극에 나타나는 공간전하 영역에서의 전송자 공급에 의하여 제어되고 있음을 시사하고 있다¹⁵⁾. $RT/(anF)$ 에서 실리콘의 용해에 따른 전하의 생성을 2로 하고, 일반적인 가역반응에 대한 α 값을 0.5로 하면, 이에 해당하는 값, 즉 Tafel의 기울기는 59 mV/decade에 근사한 수치를 가져야 한다. 본 실험에서는 약 138 mV의 값을 얻었는데, 실제로 이 부분에서 수소발생이 일어나고 있음을 고려할때 환원반응에 대한 $\alpha < 0.5$ 의 관계를 고려하여 α 를 0.25로 취하면, 약 120 mV의 값이 나오게 되므로, α 값에 대한 검토가 필요할 것으로 사료된다. 환원에 대한 전해연마가 일어나는 영역에서, 전류는 더 이상 전압의 함수가 아니며, 반응도 전하이동에 의해 조절되지 않는다.

실리콘 전극을 불산 수용액에서 양극산화할 때 일어나는 실리콘과 전해액의 반응을 Memming 등은 다음과 같이 제안하였다¹⁶⁾.



여기서, OH^- 와 Fa^- 는 흡착 이온을 나타내며, h^+ 와 e^- 는 정공과 전자를 각각 나타낸다. 식(1)은 산화막의 형성을, 식(3)은 실리콘의 직접 용해를 의미한다. 일반적으로 불산 용액이 아닌 경우, 실리콘 산화막의 형성은 실리콘 표면에서 안정한 보호 층이 되지만, 불산 용액 중에서 실리콘 산화막은 안정하지 못하여 식(2)의 반응에 의하여 용해된다. 저전압 영역에서의 실리콘 산화막 형성 속도는 불산에 의하여 산화막이 용해되는 속도에 비하여 낮아서 실제로 산화막은 형성되지 않는다. 각기 다른 반응인 식 (1)–(4)의 반응들은 실리콘 표면에서 동시에 일어난다. 그러나 주어진 전압하에서 각 반응들의 반응 속도가 각기 다르기 때문에, 늦은 반응이 일어나는 자리는 빠른 속도의 반응이 일어나는 자리와 비교할 때 그곳에 양질의 보호막이 형성된 것과 같이 되어 천천히 용해가 일어난다. 이와 같은 실리콘 표면의 비균일 용해에 의하여 다공성 실리콘이 만들어진다¹⁵⁾. 그러나, 전압이 서서히 증가함에 따라서 산화막 형성이 점점 지배적이 되고, 전류가 피크치에 도달하게 되면, 산화막이 실리콘 표면을 완전히 덮어 산화막의 형성과 용해가 실리콘의 전면에서 일어난다. 이러한 균일 용해에 의하여 실리콘의 전해연마가 일어나며, 피크치보다 더욱 큰 전압은 산화막의 두께를 증가시키고 반응속도는 단지 용해속도에만 의존하므로 반응속도에는 영향을 거의 주지 않는다.

양극산화시 불산 농도에 따른 실리콘의 용해 특성을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때의 불산농도는 각각 10%와 20%였으며, 전압주사 속도는 20 mV/sec로 하였다. 결과에서 보듯이 불산

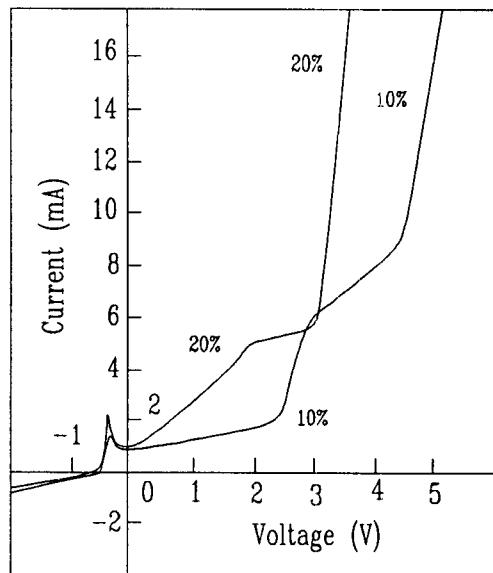


Fig. 5. I-V characteristic curve of p-Si taken in different HF concentration of 10% and 20%.

농도가 증가하면 고전압 영역에서 전류도 증가하는데, 이는 불산농도가 증가함에 따라서 불소이온을 포함하는 화학종이 관계된 반응의 속도가 증가하여 고전압에서 산화막의 두께가 줄어들면서 산화막을 통과하는 전류가 증가하기 때문이다¹⁷⁾.

저전압 영역에서 형성되는 다공성 실리콘의 두께 및 기공의 모양을 알기 위하여, 동일한 시편에 대하여 전류-전압 곡선을 반복하여 얻었으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 횟수가 증가할수록 동일한 전압에서 나타나는 전류세기가 증가하는데 반하여, 그 증가율은 상대적으로 감소하였는데, 이는 다공성 실리콘의 생성반응 속도가 다공성 실리콘의 두께에 무관하며, 오히려, 다공성 실리콘의 형성 중에 기공 안에서의 반응물과 생성물의 이동에 제한되고 있음을 시사한다. 이는 반응을 위한 실제 면적이 제한됨을 의미하며 결국 반응은 기공의 벽이 아닌 기공의 바닥에서 이루어지고 있음을 보여주고 있다. 따라서 기공의 크기는 어떠한 제한치가 존재하여 넓어지지 않고 깊이만이 전류 방향으로 깊어지게 된다.

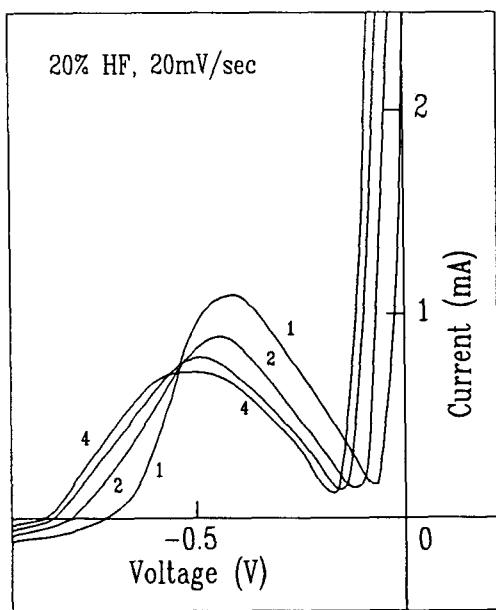


Fig. 6. I-V characteristic curve of pS-i taken in 20 % HF solution with the number of experiment.

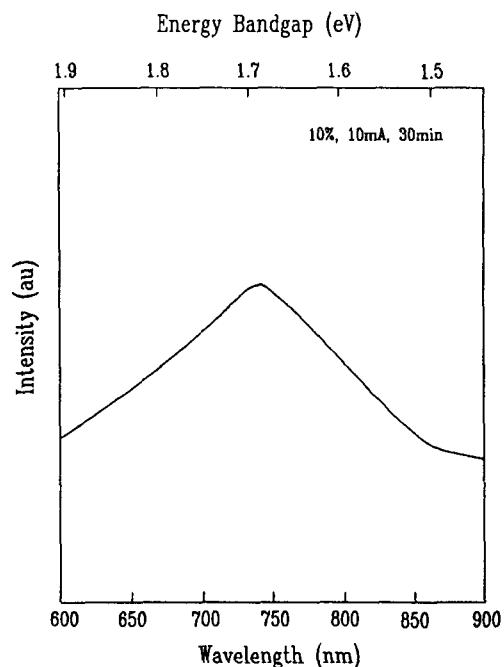


Fig. 7. Typical photoluminescence spectra of porous silicon anodized in 10% HF solution at constant current of 10 mA for 30 min.

3. 2. 다공성 실리콘의 발광 특성

다공성 실리콘의 발광 특성 연구는 경제적인 광소자 개발을 위하여 매우 중요하며 발광 기구의 규명 또한 중요한 연구 과제이다. 지금까지의 연구 결과로는 기공벽이 얇아짐에 따른 다공성 실리콘의 에너지 띠 사이의 증가¹⁸⁾ 또는 기공 벽에 형성되는 본래 발광물질인 싸일록신과 같은 실리콘 화합물¹⁹⁾에 의하여 설명되고 있다.

Fig. 7에 10% 불산 수용액에서 10 mA/cm²의 전류 밀도로 30분간 양극산화하여 얻어진 다공성 실리콘의 전형적인 PL스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보면, 다공성 실리콘의 PL스펙트럼의 피크는 775 nm에서 나타났으며, 이는 에너지 단위로 환산하면 1.6 eV에 해당하는 값이며, 이는 다공성 실리콘의 띠 사이가 결정질 실리콘에 비하여 약 0.5 eV가 높아진 것이다. 한편, PL스펙트럼의 폭은 약 250 nm로 비교적 넓게 분포되어 있는데, 이는 생성되는 다공성 실리콘 층내에 존재하는 기공의 크

기가 일정하지 않아 국부적으로 기공율이 서로 차이가 있기 때문으로 사료된다.

한편, 이러한 PL스펙트럼의 모양은 양극산화 조건에 따라 서로 달라지는데, Table 1과 Fig. 8에 각각 다른 조건에서 형성된 다공성 실리콘의 PL 피크 파장과 에너지 띠 간격을 나타냈다. 불산의 농도가 각각 1%와 25%인 수용액에서 만들어진 다공성 실리콘에 대한 PL측정에서는 이러한 스펙트럼을 볼 수가 없었으며, 상대적으로 적은 1 mA/cm²의 전류밀도로 양극산화한 다공성 실리콘에서도 PL스펙트럼을 관찰할 수가 없었는데, 이는 실제로 다공성 실리콘이 생성되더라도 발광을 하기 위해서는 특정한 조건의 기공구조를 가져야 된다는 것을 시사하고 있다.

PL스펙트럼이 관찰되는 다공성 실리콘의 겉보기 색깔은 황금빛이었으며, 25% 불산용액에서 양극산화한 다공성 실리콘의 색깔은 검붉은 벽돌색이

Table 1. PL spectrum characteristics of porous silicon with various anodic oxidation condition

Anodizing condition	HF conc. (%)	5		10			
	current density (mA/cm ²)	5	10	5	10		
PL Spectrum	time (min)	10	30	10	30	10	30
	peak wave (nm)	712	680	680	645	815	790
	Energy (eV)	1.74	1.82	1.83	1.93	1.52	1.57

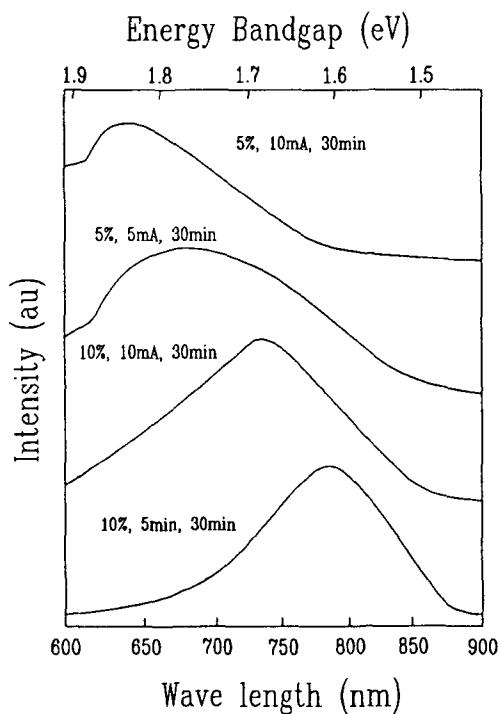


Fig. 8. Photoluminescence spectra of porous silicon anodized at various conditions.

었다. 그러나 Table 1과 Fig. 8에서 보듯이, 다양한 양극산화 조건에 따라 다양한 PL특성이 나타나고 있음을 알 수가 있다. 즉, 다공성 실리콘의 에너지 띠 간격은 주어진 불산농도에 대해서, 농도가 증가하면 감소하고 전류밀도가 증가하면 증가하고 있다. 다공성 실리콘으로부터의 발광 특성은 전류에 비례하고 불산의 농도에 반비례하는 경향을 나타내지만, 생성되는 기공의 크기 및 분포가 어떠한 최적의 조건을 가져야 한다는 사실

을 시사하고 있다. 또한 다공성 실리콘의 생성시 양극산화 시간을 길게 하면 에너지 띠 간격이 증가하고 있음을 볼 수가 있는데, 이는 다공성 실리콘 벽의 두께가 얇아져서 나타나는 양자구속효과 때문으로 사료된다. 다시 말하면, 생성되는 다공성 실리콘 기공벽의 두께가 감소함에 따라서 즉, 기공의 크기가 증가함에 따라서 다공성 실리콘의 에너지 띠 사이가 넓어지게 되고, 이로 인하여 발광되는 빛의 색깔도 변하게 된다. 그러므로, 화합물 생성에 의한 발광보다는 물리적인 양자구속효과에 의한 발광이 보다 가능한 것으로 여겨진다.

3. 3. 다공성실리콘의 구조 및 조직

단결정 실리콘 기판 위에 형성되는 다공성 실리콘은 불산 수용액 안에서 양극산화 방법에 의한 실리콘의 부분 식각에 의하여 나타난다. 이때 식각 되는 기공의 넓이와 깊이 그리고 기공율 (Porosity)은 실리콘의 종류, 인가 전류의 크기 및 수용액내의 불산의 농도, 그리고 양극산화 시간에 따라 다양하게 나타나고 있다. 그러나 일반적인 다공성 실리콘 기공의 크기는 수백 nm이고 그 깊이는 수천 nm에 이르며 기공율은 20~80 %에 이른다²⁰⁾. 일반적으로 다공성 실리콘은 기공의 크기가 2 nm보다 적은 마이크로 다공성, 기공의 크기가 2~50 nm인 메소 다공성 그리고 기공의 크기가 50 nm 보다 큰 마크로 다공성 실리콘으로 나누고 있다.

Fig. 9에 다양한 조건에서 형성된 다공성 실리

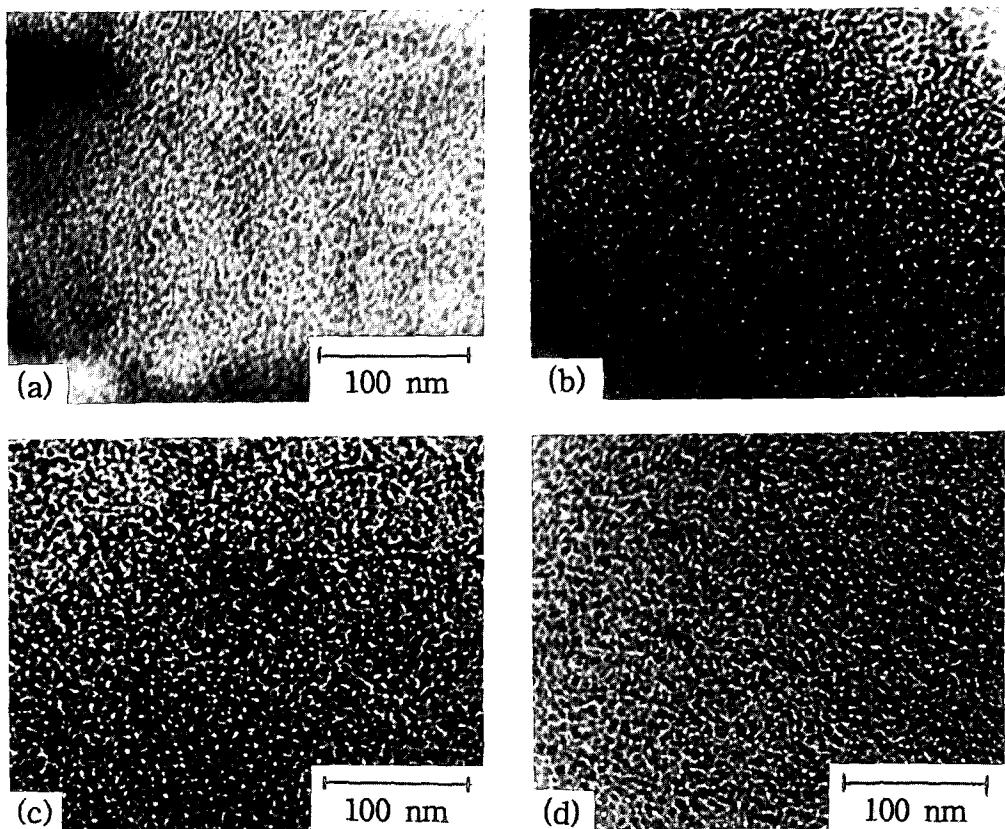


Fig. 9. TEM micrograph of porous silicon surface anodized at various conditions.

(a) 25% HF, 10 mA/cm², 5 min,
 (c) 25% HF, 10 mA/cm², 5 min,

(b) 20% HF, 10 mA/cm², 10 min.
 (d) 10% HF, 5 mA/cm², 30 min.

콘충의 표면에 대한 투과전자 현미경 관찰 결과를 나타냈다. 기공의 크기는 불산의 농도가 적을수록 또는 전류 밀도가 클수록 크게 나타나고 있는데, 이는 불산농도가 적을수록 기공을 통한 실리콘의 용해반응에 관계하는 화학종의 확산이 곤란하며, 전류밀도가 클수록 보다 용이한 표면에서의 용해가 일어나기 때문이다. 이러한 기공크기의 변화는 본 연구의 PL실험 결과와 잘 일치하는 것으로 기공의 크기가 커질수록 즉, 기공벽의 두께가 얇을수록 다공성 실리콘의 에너지 띠간격이 증가하게 된다. Fig. 9(a)의 경우는 다공성 실리콘 층의 겉보기 색이 붉은 벽돌색으로 PL이 나타나지 않은 시편이고 (b), (c) 및 (d)

는 다공성 실리콘 층의 겉보기 색이 황금빛으로 나타난 것들로서, 이와 같은 시편들에서는 PL스펙트럼이 관찰되었다. 기공의 크기는 Fig. 9(a)를 제외하면 서로 약간의 차이는 있으나 대체로 약 5 nm 정도이고 벽의 두께는 약 2 nm 정도로 나타났으며, 이러한 기공벽의 두께는 양자구속 효과가 나타나기에 충분한 두께로 사료된다¹¹⁾.

5% 불산용액에서 10 mA/cm²로 10분간 양극산화하여 형성된 다공성 실리콘을 투과전자현미경을 이용해 관찰한 단면모양과 실리콘 기판의 전자회절상을 Fig. 10에 나타냈다. 다공성 실리콘 층은 단결정 실리콘 표면에 나란하게 생성되며, 기공의 존재는 명확하게 나타나지는 않았지만, 그 크기는 약

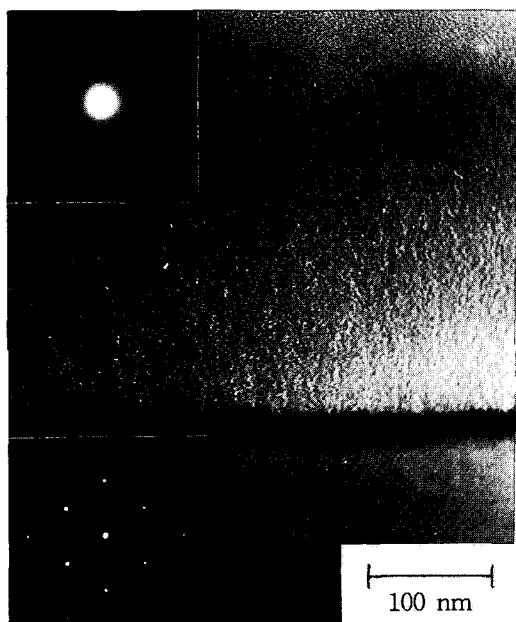


Fig. 10. Cross-sectional TEM micrograph and electron diffraction patterns of porous silicon layer and silicon matrix anodized at 10 mA/cm² for 10 mins.

0.25 μm였다. 다공성 실리콘의 기공은 다공성 실리콘의 표면으로부터 실리콘 기판까지 수직으로 형성되었으며, 그 결정구조는 전자회절상에서 회절링이 하나인 것으로 보아 미세결정상 (microcrystalline phase)으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 다공성 실리콘의 화학적 성분을 알아보기 위하여 양극산화 방법에 의하여 형성된 다공성 실리콘을 FT-IR을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 파장이 2105 cm⁻¹일 때 나타나는 투과율의 피크는 SiH를 나타내며, 905 cm⁻¹ 및 629 cm⁻¹에서 나타나는 투과율 피크는 각각 SiH₂ 및 Si-Si를 나타낸다²¹⁾. 5%의 불산농도에서 30분 동안 5 mA/cm²의 전류밀도에서 형성된 다공성 실리콘 층은 SiH, SiH₂ 및 SiO₂의 다양한 실리콘 화합물이 존재하고 있으며 또한 다양한 물이 포함되어 있는데, 이러한 수분의 존재는 사용한 불산이나 불소화합물에 의한 FT-IR 투과피크가 없는 것으로 보아 양

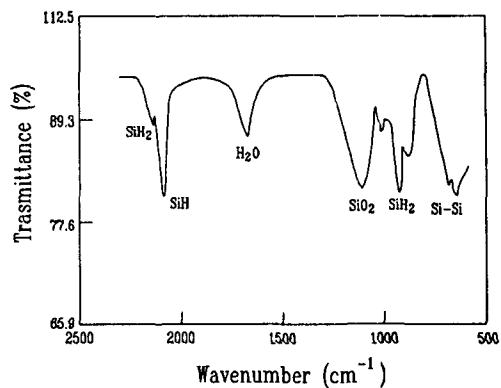


Fig. 11. FTIR absorption spectra of porous silicone after anodization in % HF solution.

극산화실험 후 시편의 세척에 사용된 물이 기공으로 침투하였기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

불산 수용액에서 단결정 실리콘을 양극산화시켜, 다양한 종류의 다공성 실리콘을 제조하였는데, 산화 조건에 따라서 나타나는 실리콘 표면의 색이 변하였으며 황금색을 갖는 표면에서만이 발광 현상을 관찰할 수가 있었다. 양극산화시의 전류-전압 관계는 전형적인 정류 특성을 나타내었으며 저전류 영역에서는 계면에 나타나는 공간전하영역의 전하 이동이 그리고 고전류 영역에서는 불산수용액의 불산 이온의 이동이 주를 이루었다. 다공성 실리콘의 PL스펙트럼 피크는 650~850 nm 사이에서 나타났는데, 그 폭은 약 250 nm이었으며, 그 특성은 산화시간에 비례하고 불산의 농도에 반비례 하였다. 그리고 다공성 실리콘의 표면은 SiH_x로 대표되는 다양한 실리콘 화합물로 이루어졌다. 기공의 넓이는 제한치를 가지며 그 깊이만이 깊어졌다. 기공의 크기는 산화조건에 따라 다르게 나타났으며, 발광을 일으키는 다공성 실리콘이 갖는 기공의 너비는 약 5 nm 그리고 기공 벽은 약 2 nm이었다. 또한 다공성 실리콘의 결정은 미세결정 (μ -crystalline)으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1046
1. A. Uhlig : Bell Syst. J., 35 (1956) 333
 2. M. Yamana, N. Kasiwazaki, A. Kinoshita, T. Nakuno, M. Yamamoto, and C.W. Walton : J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2925
 3. G. Abstreiter, H. Brugger, and T. Wolf : Phys. Rev. Lett., 54 (1985) 2441
 4. J. P. Noel, N. L. Rowell, D. C. Houghyon, and D. D. Perovic : Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1037
 5. L. T. Chanham, K. G. Barraclough, and D.J. Robbins : Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 1509
 6. L. T. Chanham, M. R. Dyball, and K. G. Barraclough : Mater. Sci. Eng., B4 (1989) 95
 7. H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, and J. Schneider : Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 381
 8. R. S. Sussman and R. Ogden : Phil. Mag., B44 (1981) 137
 9. R. Carius, R. Fisher, E. Holzenkampfer, and J. Stuke : J. Appl. Phys., 52 (1983) 4241
 10. D. J. Wolford, B. A. Scott, J. A. Reimer, and J. A. Bradley : Physica B, 117/118 (1983) 20
 11. L. T. Chanham : Appl. Phys. Lett., 57 (1990)
 12. A. Halimaoui, C. Oules, and G. Bomechi : Appl. Phys. Lett., 59(3) (1991) 304
 13. A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, and W. Lang : Electron Device Lett., 12(2) (1991) 691
 14. S. R. Morrison; Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, New York and London, (1984) 65
 15. X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1561
 16. R. Memming, and G. Schwartz : Surf. Sci., 4 (1966) 109
 17. L. Young : Anodic Oxide Films, Academic Press, NY, (1961)
 18. X. G. Zhang : J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3750
 19. M. A. Tischier, R. T. Collins, J. H. Stathis, and J. C. Tsang : Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 639
 20. M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis : J. Cryst. Growth, 73 (1985) 622
 21. P. Gupta, V. L. Colvin, and S. M. George : Phys. Rev. B, 37 (1988) 8234