

다공성 실리콘의 제작조건과 열처리에 따른 Photoluminescence 변화

서영제 · 최두진 · 박홍이* · 이덕희*

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 물리학과

(1996년 8월 5일 접수)

Change in Photoluminescence of Porous Silicon with Processing Condition and Heat Treatment

Y. J. Seo, D. J. Choi, H. Y. Park* and D. H. Lee*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Dept. of Physics, Yonsei Univ.

(Received August 5, 1996)

요 약

전기화학적 식각방법으로 다공성 실리콘을 제작하였다. 공정변수로는 전류밀도와 식각시간을 설정하였고, 이에 따른 다공질층의 두께변화와 상온 PL을 조사하였다. 식각시간이 증가할수록 다공질층의 두께는 증가하였고, 일계시간 이상에서는 표면이 electropolishing 되어 두께가 오히려 감소하였다. 또한, 전류밀도의 증가에 대하여도 다공성 실리콘의 두께가 증가하다가 감소하였으며, 70 mA/cm² 이상에서는 15초의 단 시간에서도 표면이 electropolishing 되었다. 다공성 실리콘의 생성 기구를 고려할 때 식각시간이 증가함에 따라 보다 미세한 실리콘 column이 형성되는데, 이는 PL 측정 결과 최대 peak가 blue shift 되는 원인이 되었다. 고온치리후 PL변화를 보기 위해 시편들을 300~1000°C 까지 열처리하였다. 열처리실험은 산화를 방지하기 위해 수소분위기에서 진공 하에서 진행했으며, 그 결과 600°C 이상에서는 PL이 관찰되지 않았다. SEM 관찰결과 약간의 실리콘 column이 소결된 것을 알 수 있었고, PL이 사라진 600°C 이상과 PL을 나타낸 500°C 이하의 시편에서 수소화합물에 의한 발광의 원인이라고 제시된 -H, 결합이 별 다른 차이를 나타내지 않았다. 이것으로 보아 양자구속효과가 다공성 실리콘의 발광의 원인인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Porous silicon was prepared by anodic reaction. The process was controlled by current density and etching time, and the thickness change and the room temperature PL was measured. The thickness of porous silicon was increased with etching time, and was decreased after critical time. It was the same as increasing current density. It needed only 15 sec to electropolish the surface of porous silicon above current density 70 mA/cm². We can understand that increasing etching time leads narrow size of Si column by porous silicon formation mechanism. And the sample with narrow Si column revealed PL blue shift. The specimens were heated in the range of 300~1000°C in order to see PL changes. The heat treatment was proceeded in H₂ atmosphere vacuum system to avoid oxidation. The PL was disappeared above 600°C. In high temperature, some sintered Si columns were observed in SEM photography. There was no difference of -H, bonds, which was suggested as evidence of hydride compounds luminescence, between 500°C and 600°C. Thus it is concluded that quantum confinement is major factor of PL of porous silicon.

Key words: Porous silicon, PL, Quantum confinement, Anodic reaction

1. 서 론

다공성 실리콘은 1950년대 Uhlir와 Turner가 묽은 불산 용액에서 실리콘 wafer를 전기화학적으로 식각하

던중 스폰지같은 구조의 실리콘층이 생성되는 것을 발견하면서 최초로 보고되었다¹⁾. 다공성 실리콘은 미세한 다공성 구조로서 반응성이 크므로 쉽게 산화막을 얻을 수 있다. 이를 이용하여 SOI(Silicon On Insulator)²⁾, FI-

POS(Fully Isolated Porous Oxidized Silicon)³⁾ 등에 응용하려는 시도가 있었으며, 기공구조에 대한 연구도 계속되어 무질서한 다공질구조가 아니라 우선 방향성을 갖는다는 것도 알려졌다⁴⁾. 1990년대에 이르러서는 Canham이 다공성 실리콘의 상온 PL을 발견하면서 광소자로서의 응용가능성이 부각되기 시작하였다⁵⁾.

반도체산업에 있어 실리콘은 많은 기술이 축적되어 있는 만큼 이를 광소자로 이용하기 위해 여러 가지 방향으로 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 방법으로는 불순물첨가나 (Si+Er)⁶⁾ 구조적 전이(Si_mGe_n)⁷⁾ 등을 응용하여 개발이 진행되어 왔으나, 제조 공정이 복잡하고 상온 PL 효율이 좋지 않는 등 많은 문제점들이 지적되었다. 반면에 다공성 실리콘은 제조가 간단하고 상온 PL이 명확히 나타나 미래의 광소자로서 주목받고 있다. 실리콘은 1.1 eV의 indirect band gap을 가지며, 전이를 위해서는 phonon의 변화가 필요하다. bulk silicon의 경우 이 때문에 상온에서 약 10⁻⁴%의 양자효율을 갖는데 비해 다공성 실리콘은 약 1~10%의 큰 양자효율을 나타낸다⁸⁾. 이러한 다공성 실리콘의 발광기구를 규명하기 위해 1990년 부터 많은 연구들이 계속되어 왔으나, 현재 명확한 발광이론으로 받아들여지고 있는 것은 없다. 이중 유력한 것들은 다공성 실리콘에서 생성되는 nanosize의 column 때문에 양자구속효과로 band gap이 증가하고, 결정의 주기성이 깨짐에 따라 zone folding 효과에 의해 phonon 산란이 감소하여 상온 PL 효율이 증가한다는 기구가 있고⁹⁾, a-SiH_x의 발광에서 힌트를 얻어 다공성 실리콘의 제조시 표면에 생성되는 다량의 Si-H_x 결합이 발광의 원인이라는 기구⁶⁾, 그리고, Siloxene(Si-O-H)에 의한 발광기구¹⁰⁾, Nonbridging Oxygen Hole Center (NBOHC)에 의한 발광효과라는 기구들이 있다⁹⁾. 본 실험에서는 다공성 실리콘의 상온 PL 특성과 실리콘 column 크기, FTIR 분석 등의 관계로 발광의 원인을 분석하였다. 또한, lightly doped p-type 다공성 실리콘의 구조를 제작조건에 따라 예측하고, PL과 SEM등에 의해 개략적인 다공성 실리콘의 구조를 확인하였다. 한편, 광소자로서 다공성 실리콘을 집적회로 등에 응용할 때 여러 가지 고온공정들이 수반된다. 이를 위해 온도에 따른 PL의 변화와 다공질층의 변화과정을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 다공성 실리콘의 제작

일반적으로 다공성 실리콘 제작에 있어서 가장 크게 영향을 미치는 인자들은 dopant type과 dopant 농도며,

이밖에 전류밀도, 시간, etchant 농도 등의 변수가 있다. n-type은 광 조사 아래서만 다공성 실리콘이 형성되고, 비교적 굵고 곧은 모양의 기공을 가진다. p-type은 n-type에 비해 가늘고 매우 복잡하게 얽힌 모양의 기공들을 가지는데, 이는 전기 화학적 식각에 필요한 정공이 매우 풍부하기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

본 실험에서는 공정상 조절이 용이한 전류밀도와 양극반응의 시간을 변수로 선택하여 이에 따른 다공성 실리콘의 물성을 알아보려고 하였다. Wafer는 (100), 10~20 Ω·cm, p-type silicon wafer를 사용하였고, ohmic contact을 얻기 위해 wafer 뒷면에 Aluminum을 evaporator로 증착하였다. etchant는 49% HF와 DI-water를 1:1로 혼합한 25% HF 용액에 다공성 실리콘의 균일성을 향상시키기 위해 ethanol을 7:3 비율로 혼합한 용액을 사용하였다. 양극반응을 하기 위한 다공성 실리콘 제조기는 Fig.1과 같으며, 이때 음극으로는 HF에 부식되는 것을 방지하기 위해 Pt 전극을 사용하였고, 전해질 내에서 전류구배가 생기는 것을 방지하기 위해 전극을 나선모양으로 꼬아서 사용하였다. 실험은 전류밀도, 식각시간이 기공물과 다공질층의 두께에 미치는 영향을 보기 위해 PL 측정시 가장 PL 강도가 높게 나왔던 20 mA/cm²의 일정한 전류밀도에서 식각시간을 변화시키면서 다공성 실리콘을 제작하였고, 15초의 식각시간에서 전류밀도를 변화시켜가며 다공성 실리콘을 제작하였다.

2.2. 특성조사

20 mA/cm²에서 식각 시간 5~80초로 만든 시편들과, 식각 시간 15초에서 전류밀도를 각각 20~120 mA/cm²로

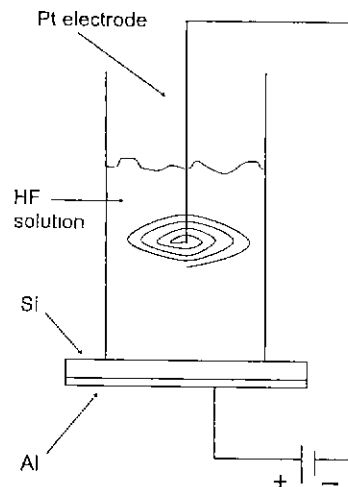


Fig. 1. Schematic diagram of porous silicon reactor.

변화시키며 만든 시편들을 SEM(Scanning Electronic Microscopy, Hitachi s-2700)으로 단면을 찍어 두께를 측정하였고, 모든 시편들은 표면에 형성된 -H, -O 등 새로운 화학종들의 변화를 알아보기 위해 FTIR(Fourier Transform-Infrared Spectrometry, Mattson Instruments 2020 Galaxy series) 분석을 하였다. 전류밀도가 높은 경우나 식각시간이 긴 경우 육안으로 구별할 수 있을 정도로 표면이 거칠어진 것을 알 수 있는데, 이러한 변화를 관찰하기 위해 광학현미경으로 표면을 관찰했다. 수소분위기에서 열처리한 시편들 또한 이와 같은 과정을 거쳐 열처리하지 않은 시편들과 비교하였고, Photoluminescence(PL)을 측정하기 위해 상온에서 488 nm Ar⁺ ion laser를 이용하여 PL을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제작조건에 따른 미세구조 조사

일반적으로 실리콘은 불산에 쉽게 식각되지 않으며, 다공성 실리콘을 만들기 위해서는 어떠한 방법으로도 전기 화학적인 반응이 필요하다. 본 실험에서 사용한 양극반응과정을 살펴보면 Fig. 2와 같다¹¹⁾. 첫째로 양극(wafer 뒷면)에 가해진 전압에 의해 정공이 wafer 표면으로 이동하고, 정공에 의해 편극화된 Si-H결합에 F-이온이 구핵반응을 일으켜 -H가 -F로 치환된다. 이어서 Si-F결합에 영향을 받아 이웃의 Si-H결합이 편극되고, F-이온의 구핵반응으로 Si-F로 바뀐다. 이러한 반응이 연속적으로 일어나고 표면의 실리콘이 수용성인 SiF₆²⁻로 전해질에 용해된다. 이러한 반응으로 식각이 시작된 곳은 defect로 작용하며, 이 곳에 정공이 집중되어 수평, 수직방향으로 식각이 계속된다. 수평방향의 식각은 depletion layer의 약 두배가 되는 곳에서 정공이 공급되지 않아 멎게 되고, 수직방향의 식각은 계속된다. 이때 실제 기공의 모양은 매우 복잡하게 crosslink된 모양을 가지며 이것은 식각에서 생성되는 H₂가 기공안에 갇히면서 기공벽면을 통해 또 다른 기공들을 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다⁹⁾.

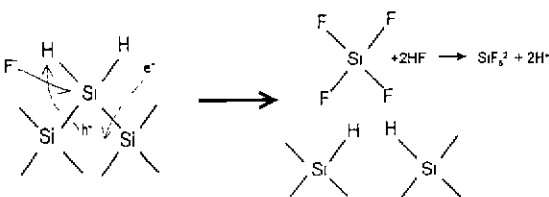


Fig. 2. Porous silicon formation mechanism.

다공성 실리콘의 제조시 식각되어 나가는 실리콘의 양은 전해질과 wafer 사이를 이동하는 전하량에 비례한다. 이때 전하량은 전류밀도와 시간의 곱으로 표현되므로¹²⁾, 전류밀도와 시간이 클수록 많은 양의 실리콘이 식각된다. 동일한 시간동안 전류밀도를 변화시켜가며 두께를 조사한 결과 Fig. 3(a)와 같은 관계를 얻었다. 전류밀도증가에 따라 다공성 실리콘의 두께도 증가하다가 약 70 mA/cm², 15 sec 이후로는 두께가 감소하였다. 이는 동일한 전류밀도에서 식각시간을 변화시킨 경우도 마찬가지였으며(Fig. 3(b)), 이때는 20 mA/cm², 60 sec 부근에서 최대두께가 나타났다. 이러한 두께 감소의 원인을 알아보기 위해 다공성 실리콘의 표면을 조사하였다. Fig. 4는 광학현미경으로 관찰한 표면사진으로 두께가 선형적으로 증가하였던 시편의 표면상태는 Fig. 4(a), (d)와 같이 매끈한 반면, 두께가 감소하였던 전류밀도 70 mA/cm² 이상의 시편들(Fig. 4(b), (c))과 식각시간 80 sec의 시편(Fig. 4(e))은 서서히 표면이 깎여나간 electropolishing 현상을 관찰할 수 있었다 따라서, 초기에 기공생성

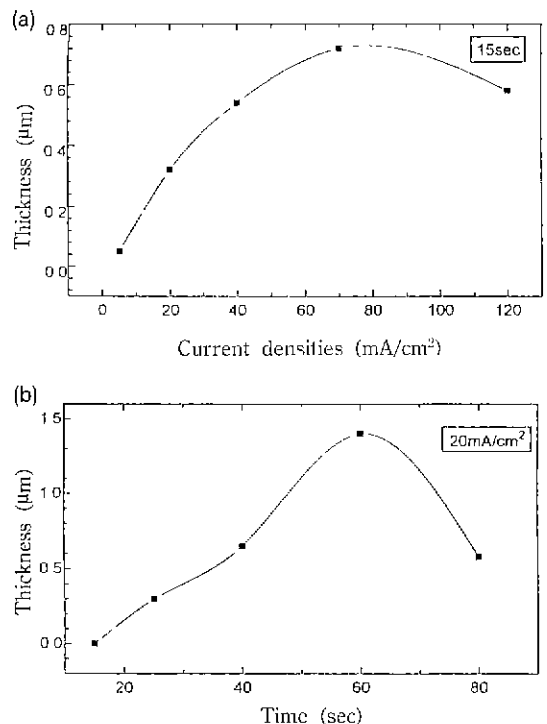


Fig. 3. Thickness growth of porous silicon under two different conditions; (a) constant etching time (15 sec) with various current densities (5~120 mA/cm²), (b) constant current density (20 mA/cm²) with various etching times (5~80 sec).

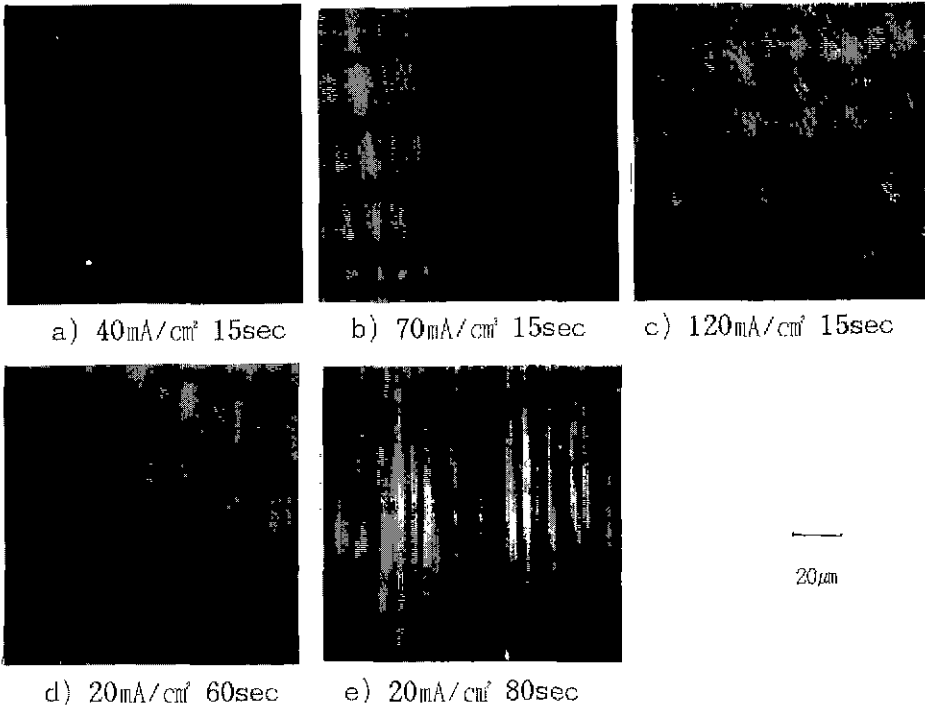


Fig. 4. Plane-view of porous silicon by optical microscopy ($\times 400$); (a) 40 mA/cm^2 , 15 sec, (b) 70 mA/cm^2 , 15 sec, (c) 120 mA/cm^2 , 15 sec, (d) 20 mA/cm^2 , 60 sec, (e) 20 mA/cm^2 , 80 sec.

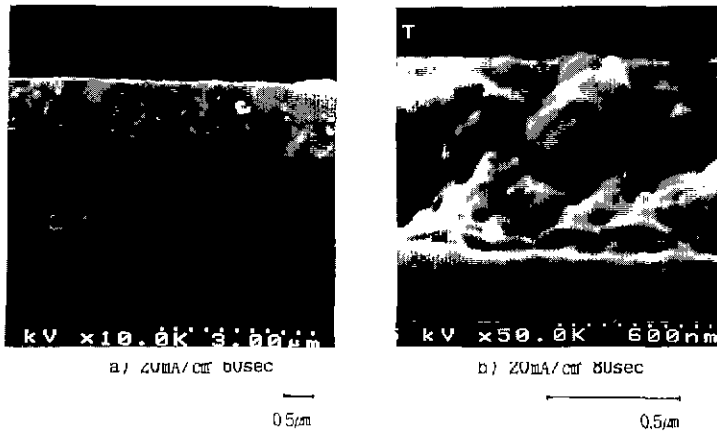


Fig. 5. Cross-section of porous silicon by SEM; (a) 20 mA/cm^2 , 60 sec, (b) 20 mA/cm^2 , 80 sec.

및 확장을 위해서만 식각이 진행되던 것이 임계값 이상에서는 표면식각으로 이어진다는 것을 알 수 있었다. 또한, 20 mA/cm^2 , 60 sec의 시편과 두께성장을 멈춘 20 mA/cm^2 , 80 sec의 단면 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 식각시간이 증가한 경우 다공질층 내부에서 상당부분 구조의 파괴를 관찰할 수 있었다. 즉 식각초기에는 수직 방향식각이 우세하게 일어나지만 시간이 경과할수록 다

공질층 내부에서 수평방향의 식각도 진행되어 부분적인 구조의 붕괴가 발생한다. 이것으로 다공성 실리콘의 제조시 식각시간이 증가할수록 수직방향 뿐만 아니라 수평방향의 식각과 표면식각이 증가한다고 볼 수 있으며, 이 수평방향의 식각에 의해 식각되지 않고 남아있는 실리콘 column의 폭이 감소된다고 생각된다. 이러한 현상은 일정전류밀도에서 임계시간 이후 뿐만 아니라 일

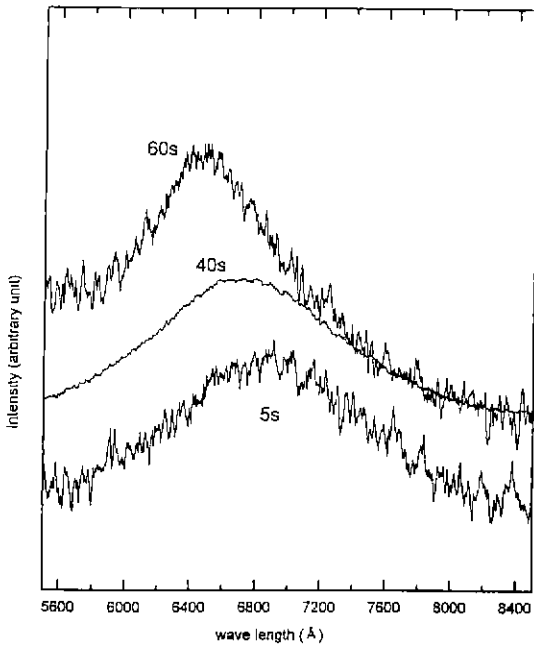


Fig. 6. PL change with etching time under the constant current density (20 mA/cm²).

정식각시간, 임계전류밀도 이상에서도 유사한 결과를 보여준다고 할 수 있다(Fig.3과 4 참조).

3.2. PL조사

다공성 실리콘은 상온에서 매우 넓은 PL peak을 나타낸다. 서론에서 기술한 것과 같이 아직 발광의 원인에 대해서는 확실한 이론이 확립되지 못하였으나, 양자구속효과⁵⁾와 Si-H_x alloy⁶⁾, 표면화합물⁷⁾에 의한 효과가 주된 원인으로 거론되고 있다. 본 실험실에서는 양자구속효과에 의한 발광에 초점을 맞추어 다공성 실리콘의 구조와 PL의 관계를 조사하였다. 다공성 실리콘의 제조시 식각되지 않고 남아있는 실리콘 column은 식각에 필요한 정공과 전자가 공급되지 못하는 부분이다. 따라서 band gap에 증가되는 에너지 ΔE는 정공이 실리콘 column에 들어가기 위한 energy barrier와 전자가 실리콘 column에 들어가기 위한 energy barrier의 합으로 표현되며 이 energy barrier는 아래 식과 같이 표현된다¹³⁾.

$$\Delta E = h^2 / (4m^*d^2) \quad (1)$$

(m* = 정공 또는 전자의 유효질량, h = Plank 상수, d = 실리콘 column의 두께)

이때 실리콘 column의 두께(d)가 감소할수록 ΔE가 커지며, 이 band gap 증가효과는 PL의 blue shift의 원

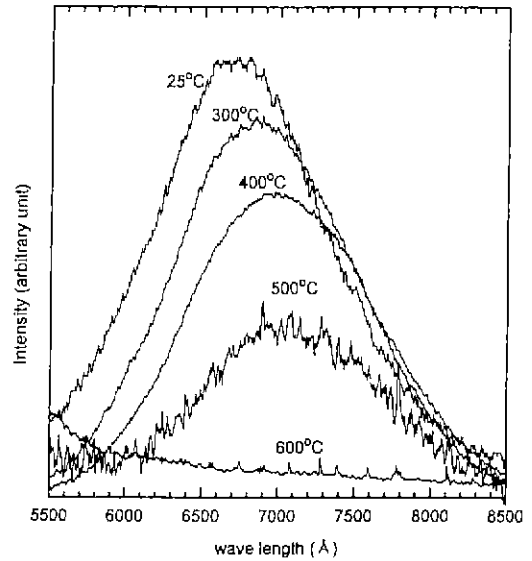


Fig. 7. PL decay with heat treatment in the range from 300°C to 600°C (the specimen was fabricated under the condition-20 mA/cm², 40 sec).

인이 된다. 다공성 실리콘의 제조시 전류밀도를 20 mA/cm²로 일정하게 하고, 식각시간을 5초에서 60초까지 증가시켜가며 488 nm Ar ion laser로 PL을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 식각시간 증가에 따라 최대 peak는 6800~7000 Å에서 6300~6500 Å으로 약 500 Å 가량 blue shift되었다. 이것은 식각시간 증가에 따라 두께 증가뿐만 아니라 보다 미세한 실리콘 column이 많이 생성되는데 원인이 있는 것으로 보인다. 왜냐하면, 실리콘 column이 보다 미세해질수록 공식(1)의 d 값은 작아지고 ΔE는 증가되기 때문이다.

3.3. 열처리에 따른 PL의 변화

최근 들어 다공성 실리콘을 이용한 장비를 제작하려는 노력이 여러 분야에서 시도되고 있다. 이러한 장비제작에는 CVD, evaporation, annealing 등 부수적인 고온 공정이 필요하다. 고온에 대한 PL변화를 보기 위해 동일한 조건에서 만든 다공성 실리콘을 300~1000°C까지 100°C 간격으로 열처리하였다. 공기 중에서는 다공성 실리콘의 큰 반응성으로 인해 100~200°C에서도 발광현상이 사라졌다. 따라서, 산화반응 등 기대하지 않은 반응을 방지하기 위해 H₂ 분위기에서 압력은 1.4~1.5 torr, 승온속도는 5~6°C/min, 그리고 가열온도에서 15분 동안 유지시켰다. 그 결과 Fig.7과 같이 600°C 이후에서는 PL이 전혀 나타나지 않았으며, 고온으로 이동할수록 PL의 강도가 작

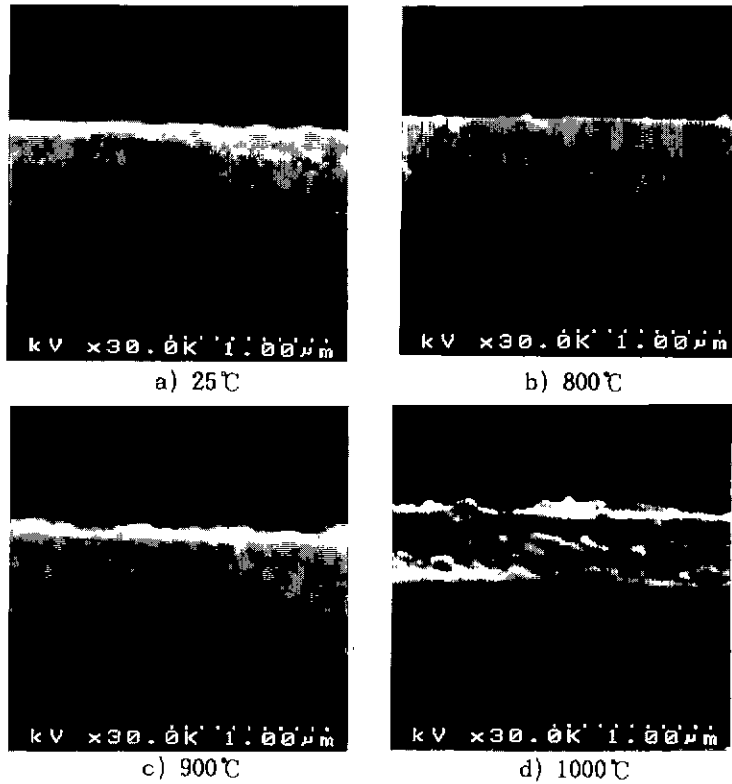


Fig. 8. Cross-sectional view of porous silicon after heat treatments at temperatures; (the specimen was fabricated under the condition-20 mA/cm², 40 sec) (a) 25°C, (b) 800°C, (c) 900°C and (d) 1000°C.

아지고, 최대 PL peak의 위치가 약 300~400 Å 가량 red shift되었다. 이 변화의 원인을 알아보기 위해 각각의 온도에 대해 SEM과 FTIR 측정을 하였다. 기공과 실리콘 column의 크기가 수~수십 nm라는 것을 감안할 때¹³, 다공성 실리콘의 미세한 변화까지 SEM으로 확인하는 것은 어려우나 Fig. 8과 같이 800°C, 900°C에서 구조가 조금씩 뭉쳐지는 것을 볼 수 있었다. 또한, 1000°C에서는 SEM으로도 보일 만큼 커다란 알갱이들이 생기는 것을 볼 수 있었다. 이는 실리콘 column들이 미세한 구조로 이루어져 있어서 보통의 실리콘 소결온도보다 낮은 온도에서 서로 재결합을 하였다고 볼 수 있다. 이로 인해 더 이상 nanosize column에 의한 양자구속효과를 기대할 수 없으며 PL 현상도 사라지게 된다. 가열온도가 증가할수록 미세한 실리콘 column들이 먼저 붕괴될 것이므로 Fig. 9와 같이 고온에서 PL강도가 감소하고, 최대 peak가 red shift된 것은 양자구속효과의 결과와 잘 부합한다고 생각된다. 반면, 수소화합물에 의한 발광이라는 입장에서 볼 때, Fig. 9와 같이 발광에 기여한다는 907 cm⁻¹ 대의 bending mode나 2202, 2253 cm⁻¹ 대의 hydride stretching mode with O back-bonded to Si⁰는 상온과 500°C,

제 33 권 제 10 호(1996)

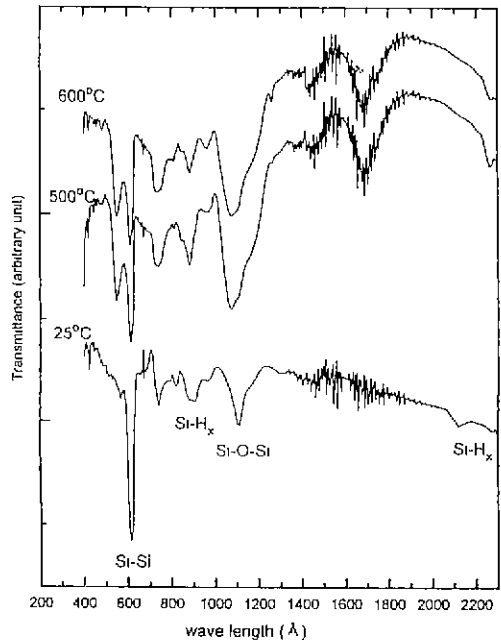


Fig. 9. FTIR spectra after heat treatments at temperatures; 25°C, 500°C and 600°C.

600°C에서 별 다른 변화를 관찰할 수 없었다.

4. 결 론

양극반응으로 다공성 실리콘을 만들어 전류밀도와 식각시간에 따른 구조 및 PL변화를 관찰하였다. 식각시간이 길수록 두꺼운 다공질층이 만들어졌고, 일정한 시간 이상에서는 두께가 오히려 감소하였다. 이는 광학현미경 사진으로도 확인한 결과 표면으로부터 실리콘 column이 electropolishing 된 것이라 생각된다. 이러한 임계시간은 전류밀도가 클수록 빠른 시간에 나타나며, 표면이 polishing될 즈음에는 보다 가는 실리콘 column이 형성된다는 것을 알 수 있다. 이것은 PL조사에 의해서도 최대 peak가 blue shift되는 것으로 확인할 수 있었다. 또한, 열처리실험에서는 고온으로 갈수록 PL강도가 감소하였고, 최대 peak가 red shift 되었다. 이것은 SEM 단면사진으로 본 결과 실리콘 column 구조가 붕괴되었기 때문이라고 할 수 있다. 본 실험에서는 다공성 실리콘에 생성된 화합물들의 변화에 따른 PL shift나 PL강도의 감소 등은 확인할 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 핵심전문 연구비 지원(과제번호: 961-0802-020-2)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D.R. Turner, "Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 402 (1958)
2. N. Sato, and K. Sakaguchi, "Epitaxial Growth on PS for a New Bond and Etchback Silicon-On-Insulator," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3116 (1995).
3. K. Imai and H. Unno, "FIPOS (Full Isolation by Oxidized silicon) Technology and Its Application to LSI's," *IEEE Trans. Electron Device*, **ED-31**, 297 (1984).
4. Peter C. Searson, "Pore Morphology and Mechanism of Pore Formation in n-type Silicon," *J. Appl. Phys.*, **72**, 253 (1992).
5. L.T. Canham, "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
6. K.H. Jung, S. Shih, and D.L. Kwong, "Developments in Luminescent Porous Si," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3046 (1993).
7. R.T. Collins, M.A. Tischler, and J.H. Stathis, "Photoinduced Hydrogen Loss from Porous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1649 (1992).
8. M.S. Brandt, H.D. Fuchs, and M. Stutzmann, "The Origin of Visible Luminescence from Porous Silicon a New Interpretation," *Solid state Commun.*, **81**, 307 (1992).
9. S.M. Prokes, "Surface and Optical Properties of Porous Silicon," *J. Mater. Res.*, **11**, 305 (1996).
10. M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, and J.D. Benjamin, "Micro Structure and Formation of Porous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 86 (1985).
11. V. Lehmann and U. Gösele, "Porous Silicon Formation: A Quantum Wire Effect," *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
12. G. Di Francia and A. Salerno, "Electrical Charge and HF concentration Effect on Porous Silicon Formation," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 689 (1994).
13. S.L. Yau, M. Arendt, and A.J. Bard, "Study of Structure and Chemical Nature of Porous Si and Siloxene by STM, AFM, XPS, and LIMA," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 402 (1994).