

## 다공성실리콘의 탄화를 이용한 PL의 열적안정성 증진

최두진 · 서영제 · 전희준 · 박홍이\* · 이덕희\*

연세대학교 세라믹공학과

\*연세대학교 물리학과

(1997년 3월 17일 접수)

### Enhancement of Thermal Stability in Photoluminescence by Carbonization of Porous Silicon

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

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Dept. of Physics, Yonsei Univ

(Received March 17, 1997)

#### 요 약

양극반응을 이용하여 다공성실리콘을 제조하였다. 전류밀도를  $20 \text{ mA/cm}^2$ , 식각시간을 40초로 하였을 때 약 10 nm의 기공들을 가지는 다공성실리콘층이 형성되었으며, 이 다공질층은 약  $10 \mu\text{m}$  두께의 하층부와 약  $0.6 \mu\text{m}$ 의 매우 미세한 상층부를 가지고 있었다. 상온 PL(photoluminescence)은  $6700\text{\AA}$  부근에서 최대 peak이 나타나며, 대기 분위기에서 승온시켰을 때  $200^\circ\text{C}$  이상에서 산화반응에 의해 발광현상이 사라졌다. 산화를 방지한 환원 분위기에서 승온시켰을 때는 반응관내의 압력이 낮을수록 높은 온도까지 발광현상이 유지되었고, 온도상승에 따라 PL의 최대 peak은 점차 적색편이되어  $500^\circ\text{C}$ 에서는 약  $300\text{\AA}$  가량 적색편이되었다. 전자현미경으로 다공질층을 분석한 결과 양자우물구조를 형성하는 기공과 실리콘 바늘구조가 고온에서 수축하여 함몰된 것을 확인하였다. 이 양자우물구조의 고온 안정성을 얻기 위해 아세틸렌기체를 이용하여 다공성실리콘을 탄화 시켰다. 이때 수소 분위기의 승온실험보다 약  $200^\circ\text{C}$  고온에서까지 발광현상이 유지되었고 최대 peak은 적색편이되지 않았다.

#### ABSTRACT

Porous silicon was prepared by an anodic etching. The pore size was about 10 nm at an etching time of 40 sec and a current density of  $20 \text{ mA/cm}^2$ . The porous layer was composed of a micro-porous layer ( $0.6 \mu\text{m}$ ) and a macro-porous layer ( $10 \mu\text{m}$ ). Room temperature PL with maximum peak  $6700\text{\AA}$  appeared. The peak disappeared by an oxidation reaction when the porous silicon was heated to  $100\sim 200^\circ\text{C}$  in atmosphere. In order to avoid the oxidation a heat treatment was done in  $\text{H}_2$  atmosphere. The micro-pore and Si column, which formed quantum well, were collapsed by the high temperature. The PL maximum peak of heated sample was gradually red-shifted and showed about  $300\text{\AA}$  red-shift at  $500^\circ\text{C}$ . The intensity of PL was maintained to high temperatures in lower pressures. The porous Si was carbonized in  $\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$  gas in order to increase thermal stability. The carbonization of the porous Si prevented red-shift of the maximum PL peak caused by sintering effect at high temperatures, and the carbonized porous Si showed PL signal at higher temperatures by above  $200^\circ\text{C}$  than the sample in  $\text{H}_2$  atmosphere.

**Key words :** Porous silicon, Photoluminescence(PL), Carbonization, Thermal stability

#### 1. 서 론

실리콘을 기반으로한 전자산업이 급속도의 발전을 거듭한 결과 발광소자에 실리콘을 이용하려는 노력이 계속되고 있다. 실리콘은 간접천이형 물질로 내부 양자 효

율이  $10^{-1}\sim 10^{-3}$ 과 같이 극히 작은 값을 가지고 있으며 band gap 은 약 1.1 eV의 적외선 영역이어서 광소자 개발에 제약이 큰 물질이다.<sup>1)</sup> 이 문제점을 극복하기 위하여 실리콘에 불순물을 첨가하거나<sup>2)</sup> 다중양자우물구조 (multi-quantum well structure)를 만들어<sup>3)</sup> 저온 PL

(photoluminescence)현상을 유도한 예가 있었다.

1990년대에 Canham 등이 실리콘단결정을 전기 화학적으로 식각하여 만든 다공성실리콘에서 가시광 영역의 강한 상온 PL이 발견되면서 다공성실리콘은 차세대 광소자로써 주목받기 시작하였다.<sup>4)</sup> 다공성실리콘은 상온에서도 약 1~10%의 큰 양자 효율을 갖고 있으며 band gap 1.6~2.0 eV에 해당하는 오렌지빛 또는 붉은빛의 발광 현상을 보여준다.<sup>5)</sup> 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 명확한 발광 기구의 규명, 제작 조건과 PL peak 영역의 함수 관계, 큰 반응성의 다공질층을 안정화시키는 방법, 고온 안정성 유지 등의 해결되지 못한 문제점들이 있다.

본 연구에서는 다공성실리콘 PL의 고온 안정성에 초점을 두고 실험을 진행하였다. 일부의 연구에서 보고된 바에 의하면 700~1000°C에서 다공질층을 산화시켜 PL의 청색 편이 및 강도 증가의 효과를 보았다고 하였으나<sup>6)</sup>, 이러한 연구들은 수~수십 초간 빠른 속도로 승온시킨 경우이며 승온속도를 수 십분으로 느리게 진행한 경우는 PL현상이 사라지는 것이 일반적이다. 따라서, 반도체 소자를 제작할 경우 대부분 수 백 °C의 고온공정을 장시간 요구하므로 이러한 단점들을 보완할 필요가 있다.

한편 실리콘계 화합물중  $\beta$ -SiC는 2.2~2.3 eV의 푸른색 저온 PL특성을 지니고 있으며, 소자 작동 온도는 약 900°C로 실리콘의 300°C에 비해 훨씬 높다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 다공성실리콘이 열과 습기 등에 불안정한 취약점을 보완하기 위해 다공질층을 탄화규소와 유사한 층으로 탄화(carbonization)시켜 PL의 열적 안정성을 얻고자 하였다. 탄화 시에는 고온에서 다공질층이 붕괴되는 것을 막기 위해 저온증착이 용이한 아세틸렌( $C_2H_2$ )을 탄소 공급원으로 사용하였다.<sup>8)</sup> 이렇게 탄화시킨 시편들을 산화를 방지하기 위해 수소 분위기에서 승온시킨 시편들과 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 다공성실리콘의 제작

다공성실리콘의 제작방법은 HF 용액을 전해질로 하여 전기화학적인 식각을 유도하는 양극 반응에 의한 제작 방법과 HF+HNO<sub>3</sub>를 이용한 화학적 식각에 의한 제조 방법이 있다.<sup>9)</sup> 본 실험에서는 보다 일반적으로 사용되고 있는 양극 반응을 이용하여 다공성실리콘을 제작하였다. 다공성실리콘의 생성 기구는 '전보'에 서술하였으며 식각 시간과 전류 밀도는 가장 높은 효율을 보였던 20 mA/cm<sup>2</sup>, 40초로 정하였다.<sup>10)</sup>

다공성실리콘의 기판은 p-type, 10~20  $\Omega$  cm의 실리콘 단결정을 사용하였고, 양극의 전극으로는 기판 뒷

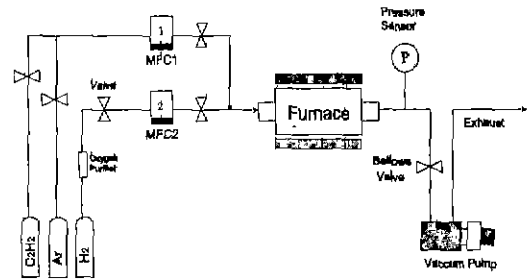


Fig. 1. Schematic diagram of the carbonization system

면에 알루미늄을 evaporator로 증착 하였다. 음극의 전해질 및 식각용액으로는 HF(49%):DI water를 부피비 1:1로 혼합하였고, 다공질층의 균일성을 증진시키기 위해 실리콘기판과 wetting이 우수한 에탄올(ethanol)과 HF+DI water 혼합용액을 부피비 3:7비율로 혼합하여 사용하였다. HF 전해질에 음극, 기판 뒷면에 양극을 인가하여 전기화학적으로 식각한 결과 비교적 균일한 다공질층을 가지는 다공성실리콘이 제작되었다.

### 2.2. 다공성실리콘의 탄화

Fig. 1에 다공성실리콘의 승온실험에 사용한 화학증착장치의 모식도를 나타내었다. 본 장치는 hot wall형의 수평반응관 LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) system으로, 수소 열처리를 할 때는 MFC 2(mass flow controller 2)를 통해 수소가 반응관내에 유입되도록 설계하였다. 탄화실험에는 원료 물질로 아세틸렌( $C_2H_2$  97%)과 수소( $H_2$ )를 1:1로 혼합하여 사용하였으며, MFC 1(mass flow controller 1)을 통해 아세틸렌( $C_2H_2$  97%)이, MFC 2를 통해 수소가 유입되도록 설계하였다.

수소 분위기에서의 승온실험은 MFC 1에 수소를 100 sccm 유입시키고 반응관내의 압력은 2 Torr로 유지하였다. 승온과정은 5~6°C/min의 승온속도로 최대 온도 200~1000°C까지 100°C간격으로 승온시켰고, 최고 온도에서 15분간 유지시킨 후 냉각시켰다. 냉각시에도 불필요한 반응을 막기 위해 수소분위기를 유지하였고 purging시에는 아르곤을 사용하였다.

탄화실험은 MFC 1에 아세틸렌 100 sccm, MFC 2에 수소 100 sccm을 유입하였다. 그 결과 반응관내의 압력은 5 Torr로 유지되었고, 승온속도(5~6°C/min)와 유지시간(15분) 등은 수소 분위기의 실험과 동일하게 설정하였다. 탄화실험과 수소 분위기의 승온실험을 비교하기 위해 수소 200 sccm을 유입하여 반응관내의 압력을 탄화실험과 동일하게 5 Torr로 유지하여 승온실험을 하였다. 또한, evaporator내에서 대기의 분위기(산소

20%),  $10^{-4}$  Torr의 압력으로 위와 동일한 실험을 진행하였다.

**2.3. 특성 조사**

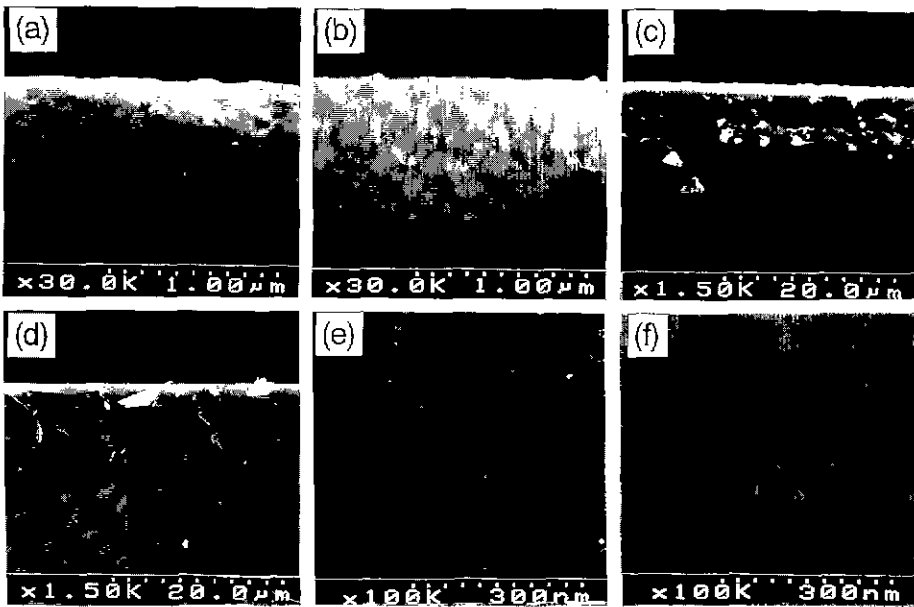
수소 분위기와 아세틸렌 분위기에서 열처리한 시편들은 각각 SEM(scanning electronic microscopy, Hitachi s-2700)으로 단면과 표면구조의 변화를 조사하였다. PL의 변화를 측정하기 위해 상온에서 488 nm Ar<sup>+</sup> ion laser를 이용하여 PL을 조사하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 승온실험에 의한 다공성실리콘층의 변화**

일반적으로 p-type 다공성실리콘은 수~수십 nm의 실리콘바늘구조와 기공이 스폰지와같이 얽혀있는 구조로 이루어져있다.<sup>11)</sup> 이 다공질층은 두 층으로 나뉘며 보다 미세한 상층부에서 발광현상이 일어나는 것으로 보고되고 있다.<sup>12)</sup> 승온실험후 다공질구조의 변화를 알아보기 위해 SEM으로 단면과 표면을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 미세한 상부 다공질층의 단면사진이다( $\times 30,000$ ). 밝게 나타난 위부분이 발광현상을 일으키는 다공질층으로 미세한 기공과 실리콘이 얽힌 스폰지와 같은 구조를 관찰할 수 있다. 이 층의 두께는 약

0.6  $\mu\text{m}$ 이며 층간의 경계가 비교적 뚜렷하게 나타난다. 이 시편을 수소 분위기에서 최고온도 800°C까지 승온시킨 시편을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 수직방향으로 길게 균열이 생긴 것이 관찰되며 다공질층 내에도 미세한 다공질구조에 수직방향으로 방향성이 생긴 것이 관찰된다. 전체적인 다공질구조의 변화를 보기 위해 동일한 시편의 1,500배 단면사진을 조사하여 Fig. 2(c), (d)에 나타내었다. Fig. 2(c)는 열처리하기 이전 시편의 단면으로 표면의 매우 얇은 부분은 Fig. 2(a)에 나타난 미세한 다공질층이며, 그 하부에 뚜렷한 경계는 보이지 않지만 단면이 매우 거친 층이 보인다. 이 시편을 수소 분위기에서 800°C까지 승온시킨 결과 Fig. 2(d)와 같이 변화하였다. 경계가 뚜렷하지 않았던 하부 다공질층과 기판과의 경계가 뚜렷하게 나타났고, 다공질층 내부에서 1~2  $\mu\text{m}$  간격으로 수직방향의 균열들이 나타났었다. 이것으로 미루어 미세한 기공들을 함유하는 다공질층이 고온에서 수축하여 부피감소가 일어났을 것이라 생각되며, 이로 인해 기판과 다공질층간에 응력이 가해져 미세한 균열들이 생겨났을 것이라 추측할 수있다. 한편, 표면에서의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 고배율 SEM ( $\times 100,000$ ) 으로 다공질층의 표면을 조사하였다(Fig. 2(e), (f)). Fig. 2(e)는 승온실험을 하기 전의 시편으로써 10 nm정도의 미세한 기공과 실리콘구조가 나타나있다. 반



**Fig. 2.** Cross-section and plan-view of porous silicon by SEM ; (a) micro porous silicon layer (b) micro porous silicon layer (heated to 800°C) (c) macro porous silicon layer (room temperature) (d) macro porous silicon layer (heated to 800°C) (e) plan-view of porous silicon (room temperature) (f) plan-view of porous silicon (heated to 800°C)

면에 800°C까지 승온시킨 Fig. 2 (f)의 시편은 기공과 실리콘바늘구조가 관찰되지 않는 매끄러운 면이 나타난다. 이것으로써 큰 비표면적을 갖는 다공질층이 일반적인 실리콘의 소결온도보다 낮은 온도에서 서로 뭉쳐짐을 관찰하였고, 그 결과 미세한 기공과 실리콘 바늘구조가 교대로 이루어진 양자우물구조를 더 이상 기대할 수 없음을 알 수 있었다.

### 3.2 승온실험에 의한 PL의 변화

대기분위기에서 승온실험을 한 결과  $10^{-4}$  Torr의 저압에서도 200°C이상에서는 PL현상이 사라졌다. 대기에는 약 20%의 산소가 함유되어있고, 이로 인해 반응성이 큰 다공질층이 산화반응에 의해 붕괴되었을 것이라 생각된다.<sup>6)</sup> 양자속효과에 의한 발광의 관점에서 볼 때 기공과 실리콘바늘구조가 함몰되면 PL현상을 기대할 수 없다.<sup>13)</sup> 따라서 산화를 방지하기 위해 환원분위기에서 승온실험을 하였다. Fig. 1과 같은 장치에 수소를 유입하고 승온속도는 5~6°C/min으로 설정하였다. 이때 반응관의 압력은 2 Torr였으며 발광현상이 일어난 시편들의 PL을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 300~1000°C까지 승온시킨 결과 최고온도 600°C이상의 시편들은 PL현상을 나타내지 않았고, Fig. 3와 같이 최대 승온온도가 높아질수록 상대적인 PL강도는 감소하였다. 또한 승온시키지 않은 시편의 최대 PL peak이 6700Å이었던데 비해 300°C에서는 6850Å 부근, 400°C에서는 7000Å 부근, 500°C에서는 7000Å이상의 범위에서 최대 PL peak이

나타났다. 전보<sup>10)</sup>에서 보고한 바와 같이 실리콘 바늘구조가 가늘어질수록 양자에너지가 증가하고, PL peak이 청색편이하는 것으로 알려져있다.<sup>4)</sup> Fig. 3에서 고온과정을 거친 시편일수록 PL peak이 적색편이하는 것으로 보아 실리콘 바늘구조의 날카로운 끝부분이 고온으로 갈수록 두꺼워졌음을 짐작할 수있다. 따라서, 이러한 미세구조의 열적내구성을 증진시키기 위해  $C_2H_2+H_2$ 분위기에서 승온실험을 하였다. 승온속도 및 최고온도등은 수소 분위기의 승온실험과 동일하게 설정하였고, 반응관내에 아세틸렌( $C_2H_2$ )을 100 sccm, 수소를 100 sccm 유입하여 반응관내의 압력은 5 Torr로 유지 되었다. 이때 발광현상이 일어난 시편들의 PL peak은 Fig. 4와 같다. 수소 분위기의 승온결과와 마찬가지로 고온으로 갈수록 상대적인 PL강도는 감소하였고, 최대 승온온도 600°C 이후에는 PL현상이 나타나지 않았다. 그러나, 탄화시키기 이전의 시편과 탄화시킨 이후의 시편 모두 PL의 최대 peak은 약 6700Å 부근에서 나타났으며 거의 적색편이되지 않았다. 이것으로 표면으로 갈수록 미세한 구조를 가지고 있는 다공성실리콘의 표면이 탄소분위기의 기체와 닿아 있어서 탄화반응이 일어났을 것으로 생각되며, 이로 인해 실리콘 바늘구조의 날카로운 끝부분이 고온에서까지 소결되지 않았기 때문에 PL의 최대 peak이 적색편이하지 않았다고 생각된다.

아세틸렌+수소 분위기의 승온실험과 수소 분위기의 승온실험을 비교하기 위해 반응관내에 수소만 200

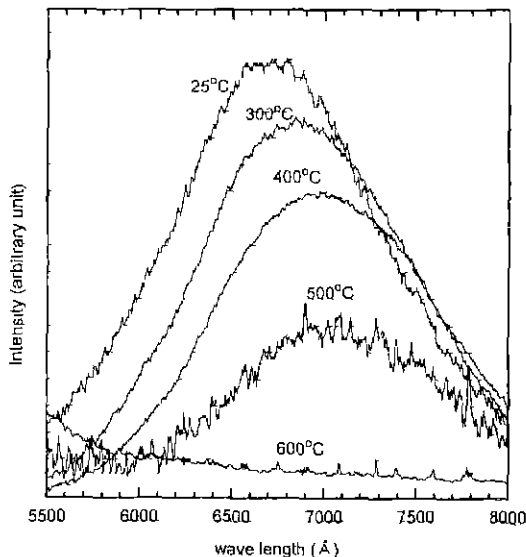


Fig. 3. Variation of PL peak with heat treatment in  $H_2$  from 300°C to 600°C (The chamber pressure : 2 Torr)

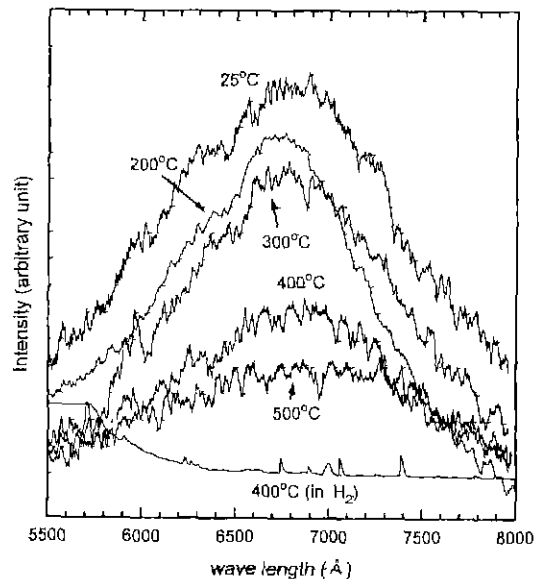


Fig. 4. Variation of PL peak with heat treatment  $C_2H_2+H_2$  from 200°C to 500°C and in  $H_2$  at 400°C (bottom line) (The chamber pressure : 5 Torr)

scm 유입하여 반응관내의 압력을 5 Torr로 유지하고 승온실험을 하였다. 이때 수소유량을 100 sccm에서 200 sccm으로 변화시킨 것과 압력을 2 Torr에서 5 Torr로 변화시킨 것을 제외한 나머지 조건들은 Fig. 3의 실험과 동일하게 유지하였다. 그 결과 최대 승온온도 400°C 이상에서는 PL detector로 감지할 수 없을만큼 약한 발광현상이 일어났고, 이것을 Fig. 4의 아래부분에 나타내었다.

압력증가에 따라 PL현상이 사라진 것은 Fig. 2(e)와 같이 다공질층의 표면에서 미세구조가 함몰되었기 때문이라 생각된다. 반응관내에 압력이 증가할 경우 다공성 실리콘의 단위면적당 기체와 충돌하는 빈도가 많아져 반응속도가 증가되고, 소결반응이 보다 활발하게 진행될 것이다. 반응관내에서 일어나는 화학반응을 추정하기 위해 컴퓨터 프로그램인 SOLGASMIX-PV를 이용하여 반응관내에 존재할 수 있는 기상의 양을 Fig. 5에 나타내었다.<sup>14,15</sup> 반응관내에 열역학적으로 안정하게 존재하는 주된 기체상들은 H, H<sub>2</sub>, SiH, SiH<sub>4</sub>이며 유입되는 수소양이 일정할 때 압력의 증가에 따라 SiH<sub>4</sub> 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 일정한 압력에서 수소기체의 유입량이 증가하면 SiH<sub>4</sub> 양이 약 두 배가량 증가한다. 따라서, 반응관의 압력이 5 Torr, 수소 유입량이 200 sccm 일 때가 압력이 2 Torr, 수소 유입량이 100 sccm 일 때 보다 낮은 온도에서도 실리콘바늘구조가 함

몰되기 시작했을 것이다. 그러므로 2 Torr, 100 sccm에서 600°C 이후에서 PL 현상이 나타나지 않았던데 비해, 5 Torr, 200 sccm 일 때는 그보다 낮은 400°C에서도 PL 현상이 사라졌다고 생각된다.

4. 결 론

다공성실리콘의 열적내구성을 증진시키기 위해 대기의 분위기, 수소 분위기 그리고, 아세틸렌 분위기에서 승온실험을 하였다. 대기의 분위기에서는 200°C에서 발광 현상이 사라졌으며 원인은 실리콘의 산화반응으로 미세구조가 붕괴되었기 때문이라 생각된다. 수소 분위기에서는 반응관내의 압력을 2 Torr로 하였을 때 600°C 이상에서 PL 현상이 나타나지 않았고 5 Torr로 하였을 때는 400°C 이상에서 PL 현상이 나타나지 않았다. 이것은 반응관내의 압력이 높을수록 반응속도가 증가하고, SiH<sub>x</sub> 화학종의 양이 증가하여 보다 낮은 온도에서도 미세구조가 쉽게 붕괴되었다고 생각된다. 또한, 고온에서 PL의 최대 peak이 200~300Å 가량 적색편이된 것은 다공질층의 표면이 보다 날카로운 실리콘 바늘구조를 가지고 있고, 기체상에 직접 노출되어있어 이 부분이 고온에서 더욱 더 불안정하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 아세틸렌 분위기에서의 승온실험은 이러한 날카로운 구조를 보호하기 위해 진행하였으며, 그 결과 고온에서도 PL의 최대 peak이 적색편이하지 않았다. 또한, 수소 분위기의 승온보다 약 200°C 높은 온도에서도 PL이 유지되었는데, 이것은 탄화규소와 유사한 표면이 형성되어 고온에서 미세구조의 소결반응을 지연시킨 데 원인이 있는 것으로 생각된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. R. L. Smith and S. D. Collins, "Porous Silicon formation mechanisms," *J. Appl. Phys.*, **71**, R1 (1992).
2. K. H. Jung, S. Shih and D. L. Kwong, "Developments in Luminescent Porous Si," *J. Electrochem Soc.*, **140**, 3046 (1993).
3. R. T. Collins, M. A. Tischler and J. H. Stathis, "Photoinduced Hydrogen Loss from Porous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1649 (1992)
4. L. T. Canham, "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution

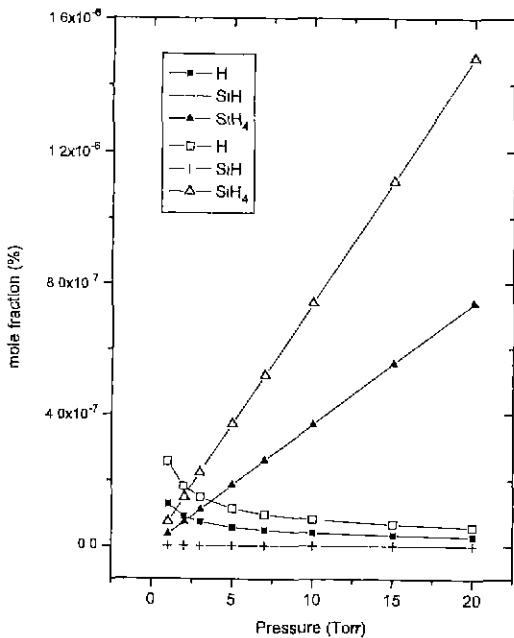


Fig. 5. Molefraction of gas phases in fumace at 600°C (solid symbol : input H<sub>2</sub> 100 sccm, open symbol : H<sub>2</sub> 200 sccm)

- of Wafers," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
5. K. H. Jung, S. Shih, T. Y. Hsieh and D. L. Kwong, "Intense Photoluminescence from laterally anodized Porous Si," *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3264 (1991)
  6. S. M. Proke, "Light Emission in Thermally Oxidized Porous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3244 (1993).
  7. A. J. Steckl and J. P. Li, "Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Growth of Nanometer-Thin SiC on Silicon," *Thin Solid Films.*, **216**, 149 (1992).
  8. Y. Nakayama, S. Akita, M. Nakano and T. Kawamura, "High Rate Deposition of Photosensitive a-SiC:H Using a Carbon Source of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>," *J. Non-Crystalline Solids.*, **97 & 98**, 1447 (1987).
  9. S. M. Prokes, "Surface and Optical Properties of Porous Silicon," *J. Mater. Res.*, **11**, 305 (1996).
  10. 서영제, 최두진, 박홍이, 이덕희, "다공성실리콘의 제작조건과 열처리 에 따른 Photoluminescence 변화." *요업학회지*, **33**(10), 1170 (1996).
  11. V. P. Parkhutik, J. M. Albella and J. M. Martinez-Duart, "Different Types of Pore Structure in Porous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 366 (1993).
  12. A. Basiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, and F. Muller, "Anodic Oxidation of Porous Silicon Layers Formed on Lightly p-Doped Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3450 (1991).
  13. V. Lehmann and U. G. Sele, "Porous Silicon Formation: A Quantum Wire Effect," *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
  14. W. B. White, S. M. Johnson and G. B. Dautig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixture," *J. Chem. Phys.*, **28**(5) 751 (1958).
  15. G. Ericson, "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria," *Chemica Scripta*, **8**, 100 (1975).