

다층구조를 갖는 다공질규소층의 제작과 이의 물성

김영유, 전종현, 류성주, 이영섭, 이기원, 최봉수*

공주대학교 물리학과, 공주, 314-701

*대전산업대학교 정보통신컴퓨터공학부, 대전, 300-717

(1999년 9월 4일 접수)

The study of the fabrication and physical properties of porous silicon multilayers

Young-You Kim, Jong-Hyun Jeon, Seong-Ju Ryu, Young-Sub Lee, Ki-Won Lee and Bong-Soo Choi*

Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

*Faculty of Information Communication and Computer Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea

(Received September 4, 1999)

요 약 단결정규소 웨이퍼를 15% HF-에탄올 용액에서 양극 산화시켜 다공질규소층을 얻는 과정에서 전류밀도와 에칭시간에 따라 굴절률이 주기적으로 변하는 다층의 다공질규소층(porous silicon multilayers)을 구현하였다. 그리고 다층의 다공질규소층(I), 다공질규소 발광층, 또 다른 다층의 다공질규소층(II)의 순으로 구성된 porous silicon microcavity(PSM)를 제작하고 그 물성을 조사하였다. PSM 상하에 위치한 다층의 다공질규소층의 단면을 AFM(Atomic Force Microscope)으로 조사한 결과 고굴절률과 저굴절률이 주기적으로 교차하는 층이 균일하게 형성되었으며, 중앙의 다공질규소 발광층도 균일하게 나타났다. 다층의 다공질규소층 및 다공질규소 발광층의 두께를 각각 실효파장의 1/4배 및 2배가 되도록 하였을 때 특정파장의 필터로 쓰일 수 있는 브래그 반사경(Bragg reflector)의 특성이 나타났다. 또한 PSM의 발광 스펙트럼은 그 반치폭이 현저히 감소하고 발광의 세기가 크게 증가되는 경향을 보였다.

Abstract By periodically varying the current density and etching time during anodic oxidation of crystalline silicon wafers in 15% HF-ethanol solution, we obtained porous silicon multilayers which have periodically varying refractive index. We fabricated the porous silicon microcavity (PSM) which consist of porous silicon multilayers (I), active layer of porous silicon, and porous silicon multilayers (II) and investigated its physical properties. The AFM (Atomic Force Microscope) measurement from the cross section of multilayers (I and II) shows uniformity of high refractive index and low index layers as well as the active layer. We observed the characteristics of Bragg reflector when the thickness of layers was 1/4 and the thickness of active layer was twice of the effective wavelength, which can be used as a filter for specific wavelength. We found the emission characteristic from the PSM, which FWHM (full width half maximum) was considerably decreased and emission intensity was increased.

1. 서 론

다공질규소(porous silicon)에서 가시광 영역의 발광현상이 관찰된 이래 [1] 이를 응용하기 위한 폭넓은 연구가 진행되고 있으며 응용 분야로는 발광다이오드, 광검출기, waveguide, photomodulator 등이 예상되고 있다 [2]. 다공질규소를 각종 응용소자로 개발하기 위해 다공질규소를 제작하는 과정이나 제작후에 다공질규소의 표면을 화학적인 처리나 열적 처리를 통해 전기적 및 광학적 특성을 향상시키기 위한 여러 방법들이 제안되어 PL(photoluminescence)

특성의 경우 발광의 세기가 5~6배, 전기전도도의 경우 10^4 정도의 향상을 가져 왔다 [2]. 그러나 아직까지 실용에 적합한 특성을 얻지 못하고 있다.

다공질규소를 소자개발에 응용하기 위해서는 몇가지 문제점이 있다. 즉 공기중에서 안정성이 아주 낮은 뿐만 아니라 발광 스펙트럼의 반치폭이 크고 발광의 세기가 약하며, 발광의 최대봉우리 파장값의 조절이 어렵고, 발광의 재현성이 일정하지 않는 등 해결되어야 할 여러 문제점이 있다. 최근에는 다층의 다공질규소층(porous silicon multilayers)을 제작하여 이러한 문제를 해결해 보려는 여러 연구들이

진행되고 있다. Pavesi 등[3-5]은 다층의 다공질규소층을 이용하여 발광의 최대봉우리 파장값을 조절시키는 연구를 시도하고 있으며, Araki 등[6]은 다층의 층수를 변화시켜 발광의 특성을 향상시키는 연구를 진행하고 있으나, 아직까지 발광의 최대봉우리 파장값의 조절방안에 대한 뚜렷한 진전은 없다. 뿐만아니라 발광 스펙트럼의 반치폭을 감소시키고, 발광의 세기를 증대시킬 수 있는 명확한 방법의 개발이 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 다공질규소에서의 발광의 반치폭을 감소시키고 발광의 세기를 향상시킬 수 있는 방안을 얻기 위해 다층 구조를 갖는 다공질규소층의 제작방법을 구현하고 이를 이용하여 porous silicon microcavity(PSM이라 부름)를 제작하고 이 구조의 물성을 조사하였다.

2. 실험 방법

다층의 다공질규소층은 붕소(B)가 doping된 비저항 0.06~0.12 Ω·cm의 p형(100) 단결정규소 웨이퍼를 15 % HF에탄올(50 % HF와 에탄올의 부피의 비를 3 : 7로 함) 용액속에 넣어 Galvanostat/Potentiostat(Hokuto Denko, HA301) 및 Arbitrary Function Generator(Hokuto Denko, HB105)를 이용하여 전류밀도와 에칭시간을 변화시켜 제작하였다. 본 연구에서는 전류밀도와 에칭시간을 각각 25.0 mA/cm², 6.6 s 및 82.8 mA/cm², 3.6 s로 하여 고굴절률과 저굴절률이 주기적으로 교차하는 다층의 다공질규소층을 제작하였다. 그리고 이 다층의 다공질규소층을 이용하여 Fig. 1과 같은 PSM을 제작하였다. PSM의 구조는 위쪽으로부터 다층의 다공질규소층(I), 다공질규소 발광층(active layer로서 여기서는 발광층이라 부름), 다층의 다공질규소층(II), 규소기판 순으로 구성되어 있으며, PSM 중심부에 위치한 발광층은 전류밀도

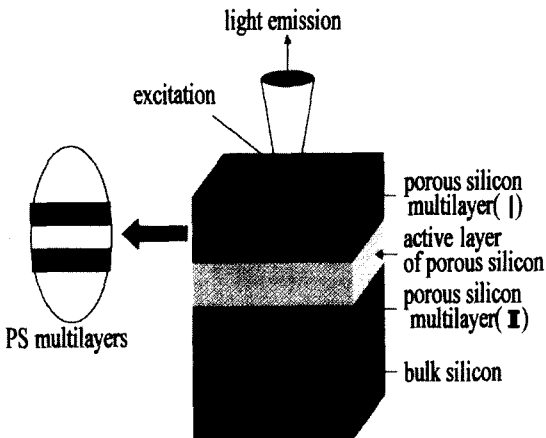


Fig. 1. Schematic structure of porous silicon multilayers.

100 mA/cm², 에칭시간 24 s의 조건으로 제작하였다.

PSM의 반사율은 UV spectrophotometer(Shimadzu Co., UV-3101PC)를 이용하여 측정하였으며, PL 특성은 CCD(charge coupled devices)가 부착된 Monochromator(SPEX, 750 MP)를 이용하여 측정하였다. 이때 여기광원은 파장이 442 nm, 출력이 10 mW인 He-Cd 레이저(Liconix, 4210N)를 사용하였다.

PSM 단면의 균일도 및 두께는 AFM(Atomic Force Microscope, Park Scientific Instrument)을 이용하여 조사하였다. 그리고 PSM 상하에 위치한 고굴절률 및 저굴절률층과 중앙부에 있는 발광층의 다공도(porosity) 및 굴절률은 PSM 상태로는 측정이 어렵기 때문에 각각 같은 조건으로 별도의 단일층 다공질규소를 제작하여 측정하였다. 이때 다공도는 중량법으로[7] 구하였으며, 굴절률(n)은

$$n = \frac{1}{2d} \left(\frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right)^{-1} \tag{1}$$

의 관계식을[8] 이용하여 구하였다. (1)식에서 d는 다공질규소층의 두께이며 λ_r 및 λ_{r+1}은 반사를 측정에서 간섭현상 때문에 나타나는 인접한 두 봉우리의 파장을 각각 나타낸다. 여기서 인접한 두 봉우리는 다공질규소의 발광스펙트럼 범위 내에서 임의로 선택할 수 있는 특정한 파장값 전후의 반사율로, 본 연구에서는 PSM이 특정파장값에서 브래그 반사경(Bragg reflector)의 특성이 나타나도록 λ₀ = 740 nm의 파장값을 선택하였다. 그리고 PSM의 광학적인 두께(t)도 이 특정파장 740 nm를 기준으로 하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

전류밀도와 에칭시간에 따른 다층의 다공질규소층(I, II)의 다공도, 두께 그리고 굴절률은 Fig. 2와 같다. 그림에서와 같이 전류밀도가 82.8 mA/cm²이고 에칭시간이 3.6 s인 경우 층의 두께는 약 145 nm, 다공도는 약 75 %, 굴절률(n_r)은 1.28이었다. 그리고 전류밀도가 25.0 mA/cm²이고 에칭시간이 6.6 s인 경우에는 층의 두께가 약 99 nm, 다공도는 약 53 %, 굴절률(n_{II})은 1.87이었다. 그리고 (1)식으로 구한 PSM 중심부에 있는 발광층의 굴절률(n_C)은 1.23을 얻었다.

전류밀도가 약 3배 이상 큰 조건에서 제작된 층의 두께가 에칭시간이 2배인 조건에서 제작된 층보다 더 두꺼운 이유는, 층의 두께가 전류밀도와 시간의 곱에 의해 결정되기 때문이다. 이 결과에서 다공질규소의 두께는 전류밀도 및 에칭시간에 의해 결정된다는 Ban 등[9]의 결과를 확인할 수 있었다. 또한 반사를 측정에서 얻어진 굴절률을 비교해보면 다공도가 큰 층의 경우에서 굴절률이 작게 나타났는데, 이는 기체에서의 마찬가지로 매질의 밀도가 감소하

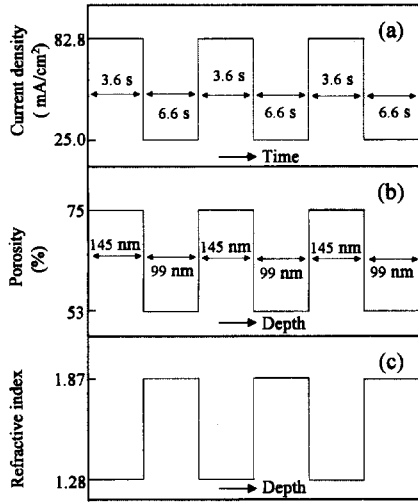


Fig. 2. The schematic process of producing multilayers. (a) the pattern of applied current density with time. (b) the porosity and thickness of multilayers generated by the current density and its interval. (c) the refractive indices corresponding porosities at (b).

면 물질의 굴절률이 줄어들기 때문으로 보인다.

이 다층구조에서는 다공도가 다른 두 층 계면의 고른 정도가 광학적 특성에 중요한 영향을 미칠 수 있는데[10] 본 시료의 경우 Fig. 3에서와 같이 AFM으로 단면의 모습을 조사한 결과 층과 층 사이의 계면의 고른 정도가 비교적 양호하게 나타났다. Fig. 3의 단면의 사진에서 다층의 광학적인 두께가 각각 150 nm, 100 nm 정도로 나타나 앞서 수식으로 구한값과 거의 일치함을 알 수 있었다.

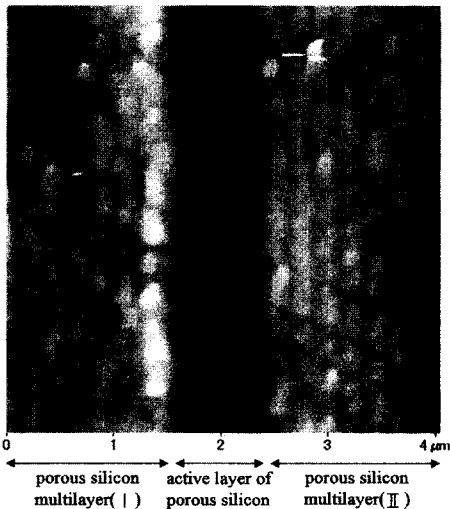


Fig. 3. Cross sectional image of PSM using the AFM.

일반적으로 각 층의 두께가 실효파장(λ)의 1/4배가 되도록 조절하면 간섭효과에 의한 특정파장의 필터로 쓰일 수 있는 브래그 반사경으로 이용이 가능한데[11], 본 연구에서와 같이 고굴절률과 저굴절률을 갖는 층이 주기적으로 교차하는 구조에서는 광학적인 두께(t)가 $t = \lambda/4 = \lambda_0/4n$ 의 관계를 만족할 때 브래그 반사경의 특성이 나타난다[12]. 여기서 n 은 층의 굴절률이고, λ_0 는 발광 스펙트럼 내에서 임의로 선택한 특정파장값인 740 nm이다. 이 관계를 이용하면 PSM의 발광 스펙트럼 내에서 임의로 선택한 특정파장만을 남기고 나머지 파장에 대해서는 filtering이 가능하게 된다.

Fig. 4는 λ_0 를 740 nm로 선택하고, 발광층의 광학적인 두께를 실효파장(λ)의 2배($2\lambda_0/n_c$)로, 고굴절률 및 저굴절률 층의 광학적인 두께를 각각 실효파장(λ)의 1/4배($\lambda_0/4n_H$ 및 $\lambda_0/4n_L$)로 정하고, 이 두 층을 한 주기로 하여 15 주기로 제작된 PSM의 반사율을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 대부분의 가시영역에서 강한 반사가 나타났으며 특정 파장으로 선택한 약 740 nm 근처에서 강한 흡수가 일어났다. 이 결과로 보아 이 PSM은 filtering 효과에 의해 특정 파장인 740 nm 만을 얻을 수 있음을 예측할 수 있다.

Fig. 5(a)는 Fig. 4의 조건으로 제작된 PSM의 PL특성을 보여준다. 그림에서와 같이 발광스펙트럼은 예리한 모양을 가지며, 주 봉우리의 파장값은 반사율 측정에서 강한 흡수가 일어난 영역인 740 nm 근처이었다. 그리고 발광 스펙트럼의 반치폭은 약 15 nm로 Fig. 5(b)에서와 같이 본래의 다공질규소에서 나타나는 170 nm 정도에 비해 약 1/11로 감소하였다. 이 같은 결과는 최근 발표된 Cazzanelli 등[13]의 연구보다도 훨씬 양호한 특성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 발광의 세기는 약 15배 정도 증가되었으며, 적절한 최적화를 거칠 경우 브래그 반사경에 의한 광필터

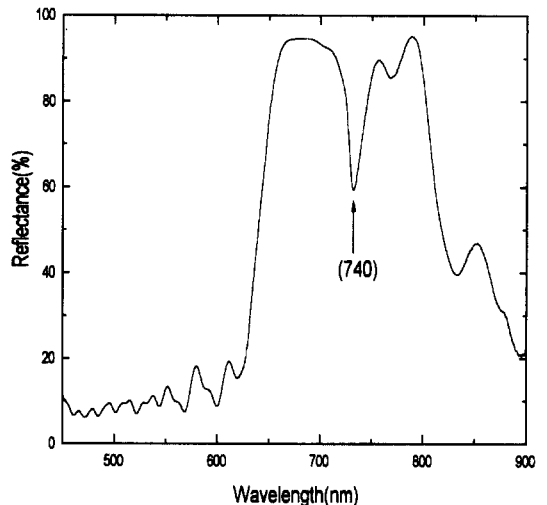


Fig. 4. Reflectance spectrum of a PSM.

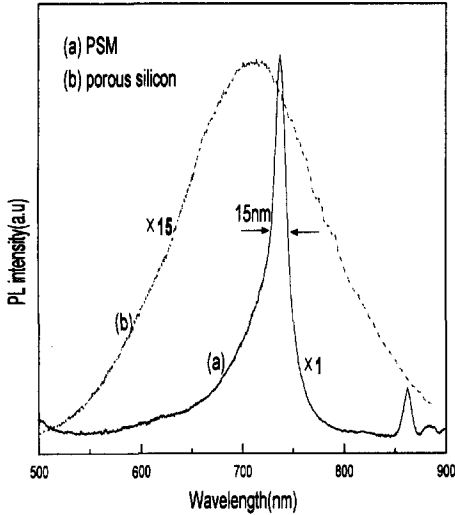


Fig. 5. The comparison between (a) the PL spectrum from PSM, and (b) spectrum ordinary porous silicon.

로 사용하기에 매우 유리한 조건을 가질 것으로 기대된다.

Fig. 6은 PSM 상부와 하부에 있는 다층의 다공질규소층의 주기를 10에서 30으로 변화시켰을 때의 발광 스펙트럼의 반치폭을 나타낸 것이다. 주기가 증가됨에 따라 발광 스펙트럼의 반치폭이 급격히 감소되는 것을 볼 수 있다. 이것은 주기적으로 변하는 다층의 수가 증가할수록 최대 반사폭과 반사율이 증가하여[8] 다공질규소 발광층 내에서 공진이 일어날 수 있는 조건을 충족시키기 때문으로 보여진다. 그러나 주기가 25 보다 증가하면 오히려 반치폭이 다시 증가하는데 이것은 일정 주기 이상이 되면 층과 층 계

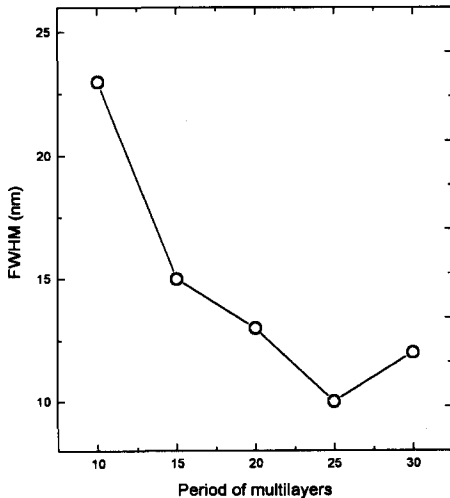


Fig. 6. The dependence of FWHM corresponding to the period of multilayers.

면에서의 산란효과가 일어나기 때문인 것으로 보여진다.

4. 결 론

다공질규소를 제작하는 과정에서 전류밀도와 에칭시간을 변화시켜 굴절률이 주기적으로 변하는 다층의 다공질규소층의 제작법을 구현하였고, 이 구조를 이용하여 PSM을 제작하고 그 물성을 조사하였다. 다층의 다공질규소층은 고굴절률과 저굴절률이 교차하는 층과 층사이의 계면이 균일하게 만들어졌으며, PSM에서의 발광 스펙트럼은 그 반치폭이 현저히 감소하였고 세기가 크게 증가되는 특성이 얻어져 적절한 최적화를 거치면 광필터로 사용하기에 매우 유리한 조건을 가지는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 교육부 학술연구조성비(과제번호 BSRI-97-2450)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
- [2] L.T. Canham, T.I. Cox, A. Loni and A.J. Simons, Applied Surface Science 102 (1996) 436.
- [3] L. Pavesi and C. Mazzoleni, Appl. Phys. Lett. 67 (22) (1995) 3280.
- [4] L. Pavesi and C. Mazzoleni, R. Guardini, M. Cazzanelli, V. Pellegrini and A. Tredicucci, IL NUOVO CIMENTO 18 (1996) 1213.
- [5] L. Pavesi, Phys. Stat. Sol.(a) 165 (1998) 91.
- [6] M. Araki, H. Koyama and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1041.
- [7] G.D. Francia, S. Turchini, T. Proserpi, F. Martelli, G. Amato and M.D. Santis, J. Appl. Phys. 76 (1994) 3787.
- [8] H.A. MacLeod, Thin-Film Optical Filters (Adam Hilger, London, 1969).
- [9] T. Ban, T. Koizumi, S. Haba, N. Koshida and Y. Suda, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5603.
- [10] M.G. Berger, M. Thonissen, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, M. Arbtzen and W. Theiss, Thin Solid Films 255 (1995) 313.
- [11] V. Pellegrini, A. Tredicucci, C. Mazzoleni and L. Pavesi, Phys. Rev. B52 (1995) R14328.
- [12] L. Frank, S. Pedrotti, J. Leno and S. Pedrotti, Introduction to Optics (Prentice Hall International Editions, USA, New Jersey, 1996).
- [13] M. Cazzanelli and L. Pavesi, Phys. Rev. B 56(23) (1997) 264.