

다공성 실리콘을 이용한 LED의 발광 특성에 관한 연구

이성훈 · 이치우[†]

고려대학교 자연과학부

(1999년 11월 24일 접수 : 1999년 12월 16일 채택)

A Study on Characteristics of Light Emitting Diode with Porous Silicon

Sung-Hoon Lee and Chi-Woo Lee[†]

Division of Natural Sciences, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received November 24, 1999 : Accepted December 16, 1999)

초 록

n형 실리콘으로 제조한 다공성 실리콘을 이용하여 Light-emitting diode(LED)를 제작하고, LED를 구성하는데 있어서 전극 물질들을 변화시켰을 때 나타나는 LED의 전류 대 전압의 특성과 공급되어지는 전류의 세기에 따른 전계 발광(Electroluminescence: EL) 세기의 변화를 관찰하고, 일정 전위에 대한 EL 세기의 시간 의존도를 여러 전위에 대해서 알아보았다. 또한 전극 물질과 다공성 실리콘층(Porous Silicon Layer: PSL)의 접촉 면적을 넓혀주기 위해서 In을 PSL 위에 전기 화학적으로 전착시켰을 때 나타나는 LED의 전기적 특성과 EL의 특성에 대해 알아보았다.

Abstract : The light emitting diode (LED) was fabricated from n-type porous silicon. We investigated both the current-voltage characteristics of the LED with various electrode materials and changes of electroluminescence with applied current density. Also we probed changes in electroluminescence as a function of operation time at a given current. In order to improve the contact area between the electrode material and porous silicon layer, we deposited indium on porous silicon layer by electroplating and investigated the electric characteristics of the LED and changes of electroluminescence.

Key words : Porous silicon, Light-emitting diode

1. 서 론

실리콘을 HF 용액에서 전기적인 양극 산화법으로 처리하여 제조한 다공성 실리콘(porous silicon : PS)이 실온에서 가시광선 영역의 발광을 한다.^{1,2)}는 보고이후에, 현재 PS에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 특히, PS에서의 EL은 낮은 전압에서의 발광과 device의 소재가 실리콘이라는 점에서 적은 전력 소비와 device의 크기를 매우 작게 할 수 있다는 가능성을 가지며, 기존의 실리콘 제조 설비와의 접목이 가능하므로 경제적인 측면에서도 커다란 장점이 있어서 실제 디스플레이로의 발전 가능성을 놓고 보았을 때 LED로서의 큰 매력을 가질 수 있다. 특히 n형 실리콘의 경우 PS를 제조하는 조건들을 변화시켰을 때 나타나는 EL 파장의 변화는 디스플레이로서의 활용 가능성을 높여주고 있다.^{3,4)}

PS를 이용한 LED에 대한 연구들을 살펴보면 전해질을 이용한 wet-state contact 방식^{5,6)}과 solid-state contact 방식⁷⁾에 의한 여러 전기적인 특성과 EL 특성, EL의 시간에 대한 안정성,⁸⁻¹⁰⁾ EL의 발광 효율에 대한 여러 연구 결과들이 보고되어 있다. wet-

state contact 방식에 의한 LED는 solid-state contact 방식에 의한 LED보다 발광 효율이 높은 반면, 시간에 대한 발광의 안정성이 떨어지며 실제 디스플레이로의 제작에 어려움이 있다. 따라서 디스플레이로의 응용을 위해서는 solid-state contact 방식의 LED 제작이 필요한데, LED를 디스플레이로 사용하는데 요구되는 발광 효율이 1% 이상인 것에 비해, solid-state contact 방식으로 제작한 LED의 발광 효율은 매우 낮기 때문에, EL 발광 효율을 높이기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 발광 효율을 높이는 방법으로는 LED를 구성하는 조건을 변화시키는 방법, 즉 전극 물질들을 변화^{11,12)} 시키거나, p-n 접합으로 제작한 PS로 LED를 제작하는 방법^{13,14)} 등으로 LED를 제작하여, 현재 EL 발광 효율은 연구 초창기에 비해 많은 향상을 가져왔다.

여기서 우리는 LED를 구성하는데 있어서 PSL과의 접촉 물질을 ITO나 In을 사용하고 실리콘 뒷면의 접촉 물질을 Ag/ITO 나 Ag/glass, Al/ITO, Al/glass를 사용하였을 때 나타나는 device의 전기적인 특성들 즉, LED의 전류 대 전압의 특성과 공급되어지는 전류에 대한 EL 세기의 변화를 관찰하고, 일정 전위에 대한 EL 세기의 시간 의존도를 여러 전위에 대해서 알아보았으며 실험으로 나타난 결과들을 가지고 PS를 이용한 LED의 발광 메커니즘에 대해 생각해 보았다.

[†]E-mail: cwlee@tiger.korea.ac.kr

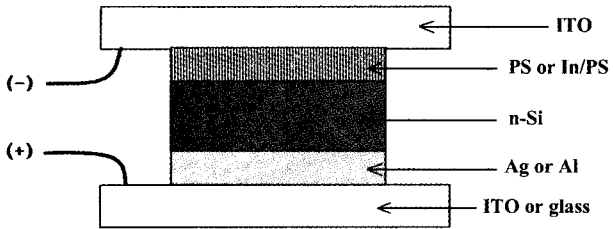


Fig. 1. The schematic representation of the LED under forward bias.

2. 실험

PS 제조를 위해 phosphorus가 도핑된 <100> 배향을 갖는 n형 실리콘($\rho = 0.4\text{--}0.9 \Omega \cdot \text{cm}$)을 사용하였으며, 시편을 부피비 HF:HNO₃ = 12.5:1 용액에서 20초간 처리한 후, HF(50%):EtOH(99.0%) = 1:1 전해질에서 600초 동안 4 V(vs. Quasi Ag/AgCl)의 전위를 VersaStat(EG&G Co.)를 사용하여 걸어주었다. 이때 사용한 광원은 파장이 365 nm이며 세기가 6 W인 UV-lamp를 사용하였다.

제조한 PSL 위에 In을 전기 화학적으로 전착시킨 경우에는, InCl₃:H₂O:EtOH = 3.6 mmol:2778 mmol:543 mmol 용액을 전해질로 사용하여 2 mA/cm²를 M283A(EG&G Co.)를 사용하여 30초간 흘려주었다.

이렇게 제조한 PS의 광발광(Photoluminescence: PL)은 150 W Xe-lamp와 photomultiplier tube 검출기를 장착하고 있는 Spectrofluorophotometer(Model RF-5301 PC, Shimadzu Co.)를 사용하여 실온에서 조사하였다.

LED의 제작은 Fig. 1과 같이 Ag나 Al을 실리콘 뒷면에 ohmic contact 물질로 사용하였고, PSL 또는 In/PSL 윗면에 ITO를 기계적으로 접촉시켜 주었다. 그리고 PSL 위의 ITO에 (-)극을, Ag나 Al에 (+)극을 연결시켜 준 것을 순방향 전압이라 정의하였다. LED의 전기적인 특성을 알아보기 위해서 Programmable Current Source(Keithley Co. Model 220)로 전류를 공급하였으며 전위는 Sensitive Digital Voltmeter(Keithley Co. Model 182)로 측정하였다. 전류의 공급은 10 mA의 간격으로 -100 mA에서부터 100 mA까지 연속적으로 이루어졌다. 순방향 전압과 역방향 전압 두 조건에 대해 모두 전류 대 전압 특성을 살펴보았으며, 동시에 EL의 파장과 공급해준 전류에 대한 EL 세기를 측정하였다. EL의 파장과 세기의 측정은 PL을 측정할 때와 마찬가지로 Spectrofluorophotometer로 조사하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2에서 보는 것과 같이, 위의 조건으로 제조한 PS의 PL은 365 nm의 광원에 대해 약 600 nm에 중심을 갖는 발광 스펙트럼을 나타내었으며, 이러한 PS로 제작한 LED의 EL은 공급되어지는 전류의 세기에 상관없이 약 550 nm에 중심을 갖는 스펙트럼을 나타내었다. 또한 EL의 발광 세기는 공급되어진 전류의 세기에 비례하여 증가하는 것을 나타내었다. 이러한 현상은 LED를 구성하는 조건에 관계없이 거의 동일하게 나타났다. EL의 발광 파장은 PL의 발광 파장보다 약 50 nm 정도 단파장 쪽으로 이동하였는데, 이는 PL과 EL의 발광 메커니즘의 차이에 기인하는 것이라고 볼 수 있다.¹²⁾ PL이 광원으로부터 공급된 에너지에 의해 들뜬 전자들이 홀과의 재결합을 통해 에너지를 방출하므로서 발광하는 것이라면, EL의 경우는 걸어준 전압에 의해 공급되어지는 전자들이 홀과 재결합함으로써 발광하는

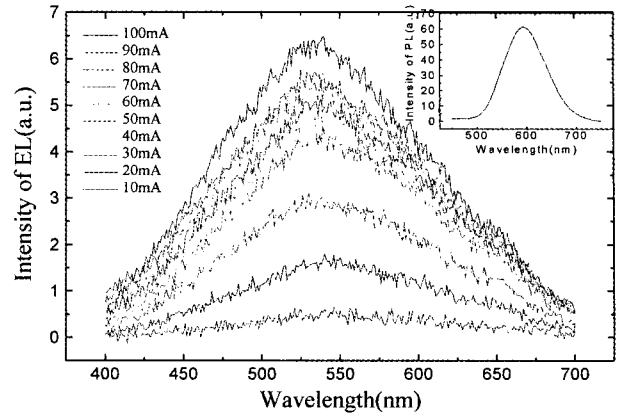


Fig. 2. EL spectra of LED with various applied current; applied current is from top to bottom 100 mA, 90 mA, 80 mA, 70 mA, 60 mA, 50 mA, 40 mA, 30 mA, 20 mA, and 10 mA, respectively. The inset is PL spectrum.

것이라고 할 수 있다. 이 때 걸어준 전압은 전기장의 발생을 가져오고, 이 전기장은 주입되는 수송체가 가질 수 있는 에너지를 증가시키는 역할을 하게된다. 따라서 광원으로부터 공급되어지는 일정한 에너지에 의해 들뜬 전자들이 갖는 에너지보다 비교적 큰 에너지를 갖는 전자들이 홀과의 재결합을 통해 방출되는 에너지의 크기는 클 수밖에 없을 것이다. 그러므로 EL의 파장은 PL의 파장에 비해 비교적 큰 방출 에너지를 갖는 단파장 쪽으로 이동하는 것이라고 생각할 수 있다.

EL의 세기가 시간이 지남에 따라 어떻게 변화하는 지를 Fig. 3에서 보여주고 있다. 공급되어진 전류가 40 mA 이상일 때에는 발광 초기에 발광 세기가 지수적인 감소를 하다가 일정해지는 것을 보여주고 있으며, 30 mA 이하에서는 발광 세기가 시간에 관계없이 일정함을 보여 준다. EL의 발광 메커니즘을 고려하여 볼 때 EL의 세기는 전자와 홀의 재결합이 일어나는 횟수에 의해 제한된다고 볼 수 있다. 따라서 40 mA 이상의 경우 발광 초기에 보여지는 EL 세기의 지수적 감소는 PS의 띠폭 영역, 즉 공간 전하층에 축적되어있는 홀의 양의 감소에 기인하는 것이라 볼 수 있다. 축적되어있던 홀이 모두 소비되어지면 그 이후의 EL은 전류의 공급에만 의존하기 때문에 EL 세기가 일정해지는 것이라 생각된다. EL 세기는 전류를 공급해준 약 5시간 동안 계속 일정하였으며, LED를 제작한지 3개월이 지난 후에도 EL의 세기와 파장은 LED를 제작한 처음과 변화가 없었다.

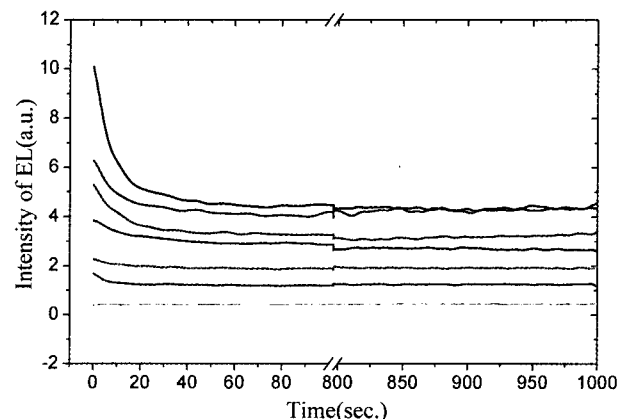


Fig. 3. The stability of EL intensity for operating time; applied current is from top to bottom 100 mA, 60 mA, 50 mA, 40 mA, 30 mA, 20 mA, and 10 mA, respectively.

Fig. 4는 LED의 구성 조건에 따른 LED의 여러 가지 전기적 인 성질을 보여주고 있다. 전류 대 전압 그래프를 보면 양방향 다이오드의 특성을 보이고 있으며, 그 형태가 매우 대칭적이다. 10 V 이하의 낮은 전압에서는 전류가 거의 흐르지 않음을 알 수 있는데, 이는 PSL의 비저항이 매우 크기 때문에 대부분의 전압 강하가 PSL에서 일어나므로, 낮은 전압에서는 전류가 거의 흐르지 않는 것이라고 생각할 수 있다. EL의 발광은 순방향 전압과 역방향 전압 모두에서 일어났으며, 어두운 곳에서 눈으로 확인할 수 있는 밝기일 때의 공급되어진 전류의 세기는 약 10 mA이었다. EL이 발생하는 형태는 In을 전기 화학적으로 전착시키지 않았을 때는 작은 점으로 관찰되었으나, In을 전기 화학적으로 전착시킨 경우 EL은 device 전체적인 면적에서 무수히 많은 점으로 관찰되었다. 공급되어진 전류에 대한 EL 세기는 순방향 전압의 경우, 공급되는 전류의 세기가 증가할수록 그

발광 세기도 증가하는 것을 볼 수 있는 반면, 역방향 전압의 경우에는 공급되는 전류의 세기가 증가함에 따라 EL 세기가 증가하다가 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. PSL 위에 In을 전기 화학적으로 전착시킨 경우에 순방향 전압에서는 발광 세기가 In을 전착시키지 않은 경우보다 대체적으로 약간 크게 나타난 반면, 역방향 전압에서는 발광 세기가 오히려 In을 전착시키지 않은 경우가 더 크게 나타났다.

Fig. 5는 공급되어진 전류의 세기에 대한 EL 세기를 나타낸 것이다. 전류의 세기가 충분히 큰 경우 EL 세기는 전류의 세기에 대해 기울기가 1인 직선 관계를 보여주는 반면, 전류의 세기가 작을 때에는 EL 세기와의 관계가 직선적이지 않다. 이것은 전류의 세기가 작은 경우, 공급되어진 전류에 의해 이동하는 전자가 모두 발광에 기여하지 않았다는 것을 나타내는 것이다. 왜냐하면 전류의 세기가 작은 경우, 공급되어진 전류의 세기에

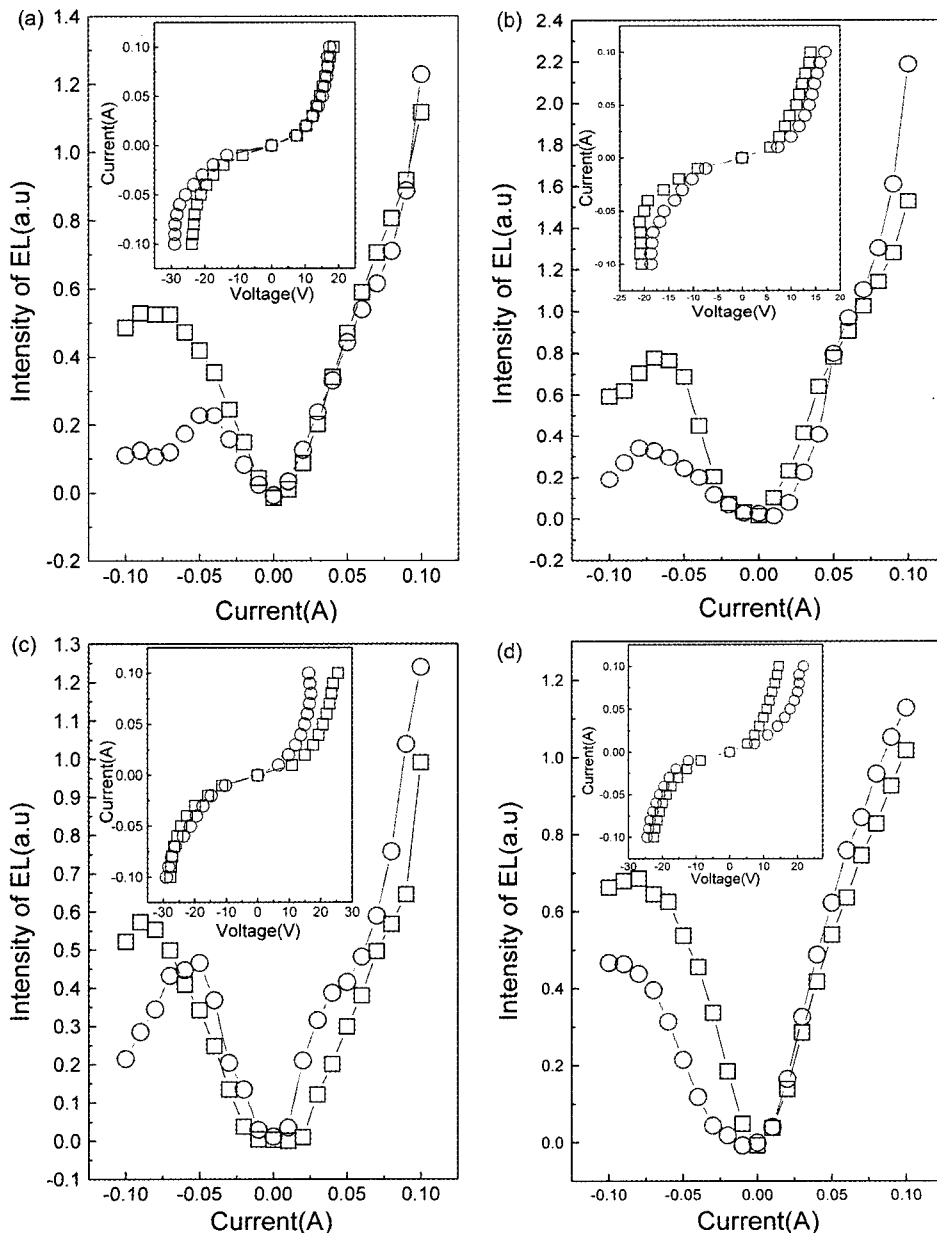


Fig. 4. EL intensity and the current-voltage characteristics for the various structures of the LED; (a) - □ -: ITO/PS/n-Si/Ag/ITO, - ○ -: ITO/In/PS/n-Si/Ag/ITO. (b) - □ -: ITO/PS/n-Si/Ag/glass, - ○ -: ITO/In/PS/n-Si/Ag/glass. (c) - □ -: ITO/PS/n-Si/Al/ITO, - ○ -: ITO/In/PS/n-Si/Al/ITO. (d) - □ -: ITO/PS/n-Si/Al/glass, - ○ -: ITO/In/PS/n-Si/Al/glass.

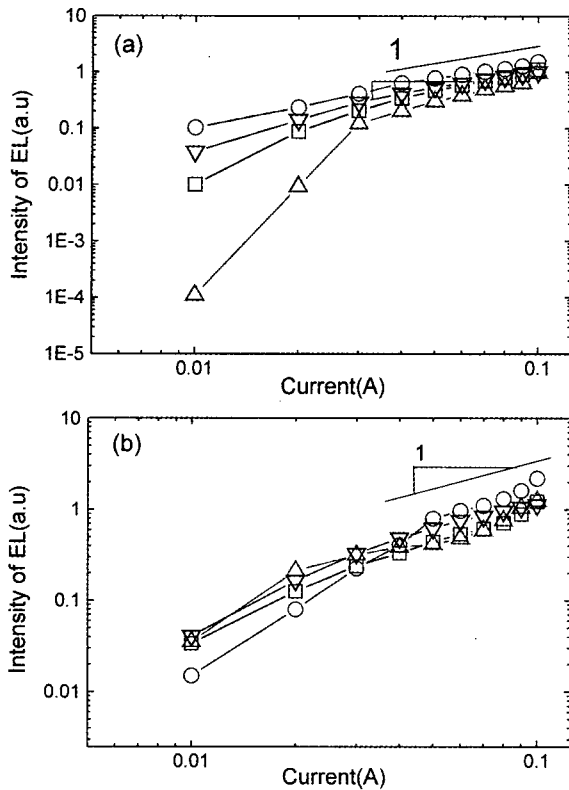


Fig. 5. The comparison of EL intensity against applied current; (a) bare LED; - □ - : ITO/PS/n-Si/Ag/ITO, - ○ - : ITO/PS/n-Si/Ag/glass, - ▽ - : ITO/PS/n-Si/Al/ITO, - △ - : ITO/PS/n-Si/Al/glass. (b) indium electroplated LED; - □ - : ITO/In/PS/n-Si/Ag/ITO, - ○ - : ITO/In/PS/n-Si/Ag/glass, - ▽ - : ITO/In/PS/n-Si/Al/ITO, - △ - : ITO/In/PS/n-Si/Al/glass.

비해 발광 세기가 약하기 때문이다. 그렇다면 이것은 지금까지 보고되어진 여러 실험 결과에서 가정해 왔던, 전기 에너지에 의해 들뜬 전자들과 홀의 재결합에 의해 발광한다는 EL 메커니즘^{12,13}에 맞지 않는 결과이다. 이에 대해 Koshida 등은 홀의 공급 물질이 없는 LED, 즉 금속/PS/n-Si 형태의 LED를 제작하여, 자신들이 제작한 금속/PS/n-Si LED를 가지고 기존의 EL 메커니즘과는 다른 전기장에 의한 수송체 생성 메커니즘을 제안하였다.¹⁵

PSL에서 전류는 다공의 벽면을 통해 흐르게 되고 다공의 벽면은 Si 격자를 중심으로 이루어져 있으며, 이러한 Si 격자들은 다공 형성시 변형되는 화학종들로 둘러싸여 있다. 이 때 변형된 화학종들은 Si 격자보다 높은 에너지 띠를 갖게 되며 Si 격자를 중심으로 한 다공 벽면의 에너지 띠는 전압차에 의해서 발생하는 전기장에 의해 비스듬한 경사를 이루게 된다. 전기장에 의한 에너지 띠의 기울어짐은 전기장의 세기에 따라 달라지는데 전기장의 세기가 아주 큰 경우, 첫 번째 Si의 원자가띠의 끝이 이웃한 Si의 전도띠 끝의 위치와 같게 되는 한계 상황을 생각해 보자. 이런 상황에서 두 가지의 현상을 예상할 수 있는데, 첫 번째로는 Schottky 장벽을 넘어 주입된 열전자(hot electron)에 의한 전자-홀 생성이다. 순방향 전압의 경우 Si의 전도 띠로부터 주입되는 전자는 Schottky 장벽처럼 작용하는 장벽을 넘어야 하므로 전자가 갖는 에너지의 크기가 증가하게 되고, 장벽을 넘어 Si 영역에 도달한 전자는 이미 열적 평형 상태에 있는 Si의 전자들에 비해 높은 에너지를 갖는 열전자가 된다. 이런 비교적 높은 에너지를 갖는 열전자에 의해 전자-홀 쌍이 생성

되는 것이다. 두 번째는 PSL에 존재하는 Si 격자의 원자가띠로부터 터널 현상에 의해 다음 이웃한 Si 격자의 전도띠로 주입되는 전자에 의한 전자-홀 생성이다. 이러한 현상들에 의해 PSL 내에서의 수송체 수가 증가하게 되고, 전류의 흐름이 이러한 전자들에 의해 일어나는 것이라 본다면 결과적으로 걸여준 전압에 대해 전류량이 급격히 증가하게 되는 것이다. 이 두 과정 중 어느 것이 더 우세하게 일어나는지는 정확히 말할 수 없지만, 홀의 공급 물질이 존재하는 p-n 접합의 형태가 아닌 금속/PS/n-Si의 구조를 가진 LED에서 복사광선 영역의 발광은 이러한 전자-홀 생성에 의한 것이라는 것이 중요한 사실일 것이다.

이런 메커니즘을 금속/PS/n-Si 구조를 갖는 LED의 EL 메커니즘이라 가정한다면 우리가 제작한 LED에도 이 메커니즘을 적용할 수 있을 것이다. 또한 순방향 전압의 경우 In을 전기 화학적으로 전착시킨 것이 발광 세기가 더 크게 나온 것은 In에 의해 PSL과 전극 물질의 접촉 면적이 증가하였기 때문에 더 많은 열 전자의 주입이 일어나기 때문이라고 생각되어진다. 주입되는 열전자 수의 증가는 전자-홀 생성 수의 증가를 가져오게 되므로 발광 세기가 증가한 것이라 할 수 있다. 또한 역방향 전압의 경우에는 순방향 전압보다 PS의 에너지 띠가 전기장에 의해 기울어지는 정도가 작을 것으로 생각된다. 왜냐하면 ITO/PS나 In/PS의 에너지 띠 간격보다 n-Si/PS의 에너지 띠 간격이 더 작기 때문에 에너지 띠가 기울어지는 정도에도 차이가 날 것이다. 따라서 위에서 가정한 메커니즘에서, 역방향 전압의 경우에는 Si의 전도띠 끝과 이웃한 Si의 원자가띠 끝의 위치가 순방향 전압에 비해 다소 차이가 날 것이고 따라서 순방향 전압의 경우에 비해 전자-홀 생성이 적게 일어날 것이다. 또한 전자-홀 재결합에 있어서 발광성 재결합(radiative recombination)보다 에너지 띠 간격내에서 일어나는 수송체들의 붙잡힘에 의한 비발광성 재결합(nonradiative recombination)이 더 우세하게 일어나기 때문에 공급되어지는 전류가 증가하더라도 발광 세기가 감소하는 것이라고 생각된다.

4. 결 론

제조한 PS의 PL 파장은 약 600 nm인 반면 EL 파장은 약 550 nm로 단파장쪽으로 이동하였으며, 공급되어진 전류의 세기가 증가함에 따라 EL 세기는 증가하였지만 EL 파장은 공급되어진 전류의 세기에 관계없이 일정하였다. 또 일정 전류에 대한 EL 세기의 시간 의존도는 공급해준 전류의 세기가 40 mA 이상인 경우, 발광 초기에 지수적인 감소를 보이다가 그 세기가 일정해졌으며 30 mA 이하의 경우에는 발광 초기에 지수적인 감소를 보이지 않았다. 우리가 제작한 LED의 경우 EL은 순방향 전압, 역방향 전압 모두에서 발생하였다. 순방향 전압에서 공급해준 전류의 세기가 충분히 쉰 경우에는 공급된 전류의 세기에 직선적인 발광 세기를 나타내었으며 전류의 세기가 약한 경우에는 공급된 전류의 세기에 비해 약한 발광 세기를 나타내었다. 또한 역방향 전압에서 발광 세기는 어떤 전류의 세기 이상에서는 발광 세기가 감소하는 현상을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비지원(대학부설연구소과제 96-96)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. V. Lehman and H. F. Il, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990)

2. R. L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.*, **71**, R1 (1992).
3. W. Lang, P. Steiner and F. Kozlowski, *J. Lumin.*, **57**, 341 (1993).
4. P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **14**, 317, (1993).
5. P. M. M. C. Bressers, J. W. J. Knapen, E. A. Meulenkamp and J. J. Kelly, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 108 (1992).
6. K. Ogasawara, T. Momma and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1874 (1995).
7. F. Kozlowski, P. Steiner and W. Lang, *J. Lumin.*, **57**, 163 (1993).
8. F. Kozlowski, C. Sailer, P. Steiner, B. Knoll and W. Lang, *Thin Solid Films*, **276**, 164 (1996).
9. L. Tsybeskov, S. P. Dutttagupta, K. D. Hirschman and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2058 (1996).
10. P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, S. P. Dutttagupta and K. D. Hirschman, *Thin Solid Films*, **297**, 254 (1997).
11. A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **12**, 691 (1991).
12. N. Koshida and H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 347 (1992).
13. P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2700 (1993).
14. H. Mimura, T. Matsumoto and Y. Kanemitsu, *Solid State Electronics*, **40**, 501 (1996).
15. T. Oguro, H. Koyama, T. Ozaki and N. Koshida, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1407 (1997).