

다층 다공성 실리콘의 합성과 그 광학적 특성 조사

김성기[†]

Synthesis and Optically Characterization of Bragg Structure Porous Silicon

Sung Gi Kim[†]

Abstract

Electrochemical etching of heavily doped p-type silicon wafers (boron doped, <100> orientation, resistivity; 0.8-1.2 m Ω /cm) with different current density resulting two different refractive indices resulted in DBR (Distributed Bragg Reflectors) porous silicon, which exhibited strong in-plane anisotropy of refractive index (birefringence). Dielectric stacks of birefringent porous silicon acting as distributed Bragg reflectors have two distinct reflection bands depending on the polarization of the incident linearly polarized light. This effect is caused by a three-dimensional (in plane and in depth) variation of the refraction index. Optical characteristics of DBR porous silicon were investigated.

Key words : Porous Silicon, electrochemical, etch, Bragg (Distributed Bragg Reflectors) structure.

1. 서 론

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhir등에 의해 실리콘 단결정을 전자연마 (electropolishing)를 하다가 합성 되었으며^[1], 1990년대에 L. T. Canham에 의하여 상온에서 다공성 실리콘의 발광현상이 발견 되면서^[2] 다공성 실리콘에 관한 흥미가 유발되었고, 현재까지 연구가 매우 활발하게 진행 되어왔다. 이 독특한 광학적 특성을 이용하여 광전 변환기 또는 LED와 같은 광전지의 장치 등이 개발되었다^[3-6]. 최근에는 다공성 실리콘을 이용하여 화학적, 생물학적 센서로의 개발이 진행 되고 있다^[18]. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노크리스탈의 3차원 네트워크로 탐지하고자 하는 물질과 상호작용으로 Febyr-Perot 프린지 패턴의 변화를 관찰하여 분석물질을 쉽게 탐지할 수 있다^[7]. 다공성 실리콘 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼를 HF, 물, 그리고 에탄올 등을 혼합한 용매를 사용하여 전기화학적 식각방법 (electro-chemical etching)을 통하여 얻을 수 있다. 다공성 실리콘 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크로 까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학적

부식 중에 흘려준 전류의 양과, 실리콘에 불순물로 첨가한 첨가제의 양, HF의 양에 비례하고 캐리어의 형태 (n, p)에 따라 달라진다^[8,9]. 이러한 다공성 실리콘의 제작 과정은 재현성이 크고, 신속히 제작할 수 있고, 제작하는데 비용이 적다는 장점이 있다. 또한 다공성 실리콘 칩 표면에 다양한 표면유도체화를 하여 표면을 안정화 및 여러 가지 다른 표면성질을 갖는 다공성 실리콘을 제작할 수 있다^[10-12]. 다공성 실리콘은 반사광의 보강 및 상쇄 간섭을 통한 Febyr-Perot 프린지 패턴을 가지고 있다^[13]. 다공성 실리콘은 나노미터 사이즈의 상호 연결된 실리콘 입자들의 균질의 배열로 이루어진 p-type 실리콘 웨이퍼로 만들어 진다. 이러한 표면 특성을 가진 다공성 실리콘은 많은 다양한 분야에 적용되고 있다.; MEMS (micro electro mechanical systems), MALDI (matrix assisted laser desorption ionization) mass spectroscopy, Optoelectronics 그리고 chemical and biological sensors.^[14-17]

높은 전류와 낮은 전류의 일정한 반복하여 흘려주면 한 가지 특정한 빛만 반사하는 다층 다공성 실리콘 (DBR, Distributed Bragg Reflectors) 다공성 실리콘과 사인(sine) 형태의 파형으로 전류를 걸어주는 Rugate 다공성 실리콘은 이와는 다르다. DBR과 Rugate로 만들어진 다공성 실리콘 웨이퍼의 반사율은 특정 파장만을 반사함으로 선택적인 파장 영역을 만들 수 있는 장

(주)디엔에프 (DNF Co., LTD., R&D team, Shintanjin 3 gongdan, Moonpyung-dong 49-9, Daeduk-gu, Daejeon, Korea)

[†]Corresponding author: sungkim@empas.co.kr
(Received : February 26, 2009, Accepted : March 4, 2009)

점이 있다. 그리고 이러한 다층의 DBR 다공성 실리콘과 Rugate (Sine wave)는 photonic crystals로도 활용이 가능하다.^[18] 다층의 다공성 실리콘으로 만들어진 photonic crystals은 chemical and biological sensors, optical switching devices, implantable biomaterials, and in high-throughput screening applications 등등 관심을 불러일으키고 있다.^[19,20]

본 연구에서는 전기화학적 식각법을 통하여 DBR 다층 다공성 실리콘을 제작하였으며, 제작된 DBR 다층 다공성 실리콘의 광학적 특성에 관하여 알아 보고자 한다.

2. 실험

2.1. DBR 다층 다공성 실리콘의 합성

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (boron doped, <100>, 0.0008~0.0012 Ω/cm)를 이용하였으며, Kithley 2420 모델을 이용하여 정전류를 높은 전류와 낮은 전류를 교대로 흘려주어 전기화학적 식각을 통해 DBR 다층 다공성 실리콘을 제작하였다. 식가용매로는 HF 용액 (48% by weight: Fisher Scientific)과 무수 에탄올 (Fisher Scientific)을 사용하였다. 실리콘 웨이퍼를 1.5 cm²의 크기로 알맞게 자른다. 전기화학적 식각을 하기 전에 웨이퍼의 표면에 이물질이 존재하지 않도록 에탄올로 2~3회 씻은 후 Ar gas를 이용하여 표면 처리를 해준다. 전기화학적 식각을 하기 위하여 그림 1의 장치에 실리콘 웨이퍼를 고정화 시킨 후 컴퓨터에 의해 조절 되는 current power source를 이용해서 정전류를 흘려준다. 전기화학적 부식을 수행하기 위한 용매는 48% HF 와 에탄올을 3:1의 부피비로 혼합하여 사용하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell안에서 수행하였다. 양극으로 백금선을 사용

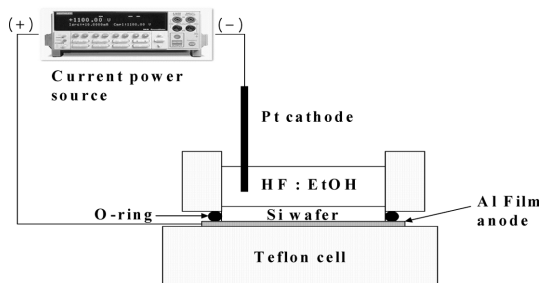


그림 1. 다공성 실리콘 제작 모식도.
Fig. 1. Schematic diagram of the etch cell with the counter electrode(cathode) used to generate the porous silicon.

하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각에 사용되는 전류는 높은 전류(high current: 50 mA/cm²)와 낮은 암페어에서(low current : 5 mA/cm²) 흘려주면서 조건을 잡는다.

2.2. 광학적 측정 기계

Febry-Perot 프린지 패턴을 측정하기위해 tungsten-halogen 램프를 광원으로 상용되는 LS-1이 장착된 Ocean Optics USB 2000 CCD Spectrometer를 사용하였다.

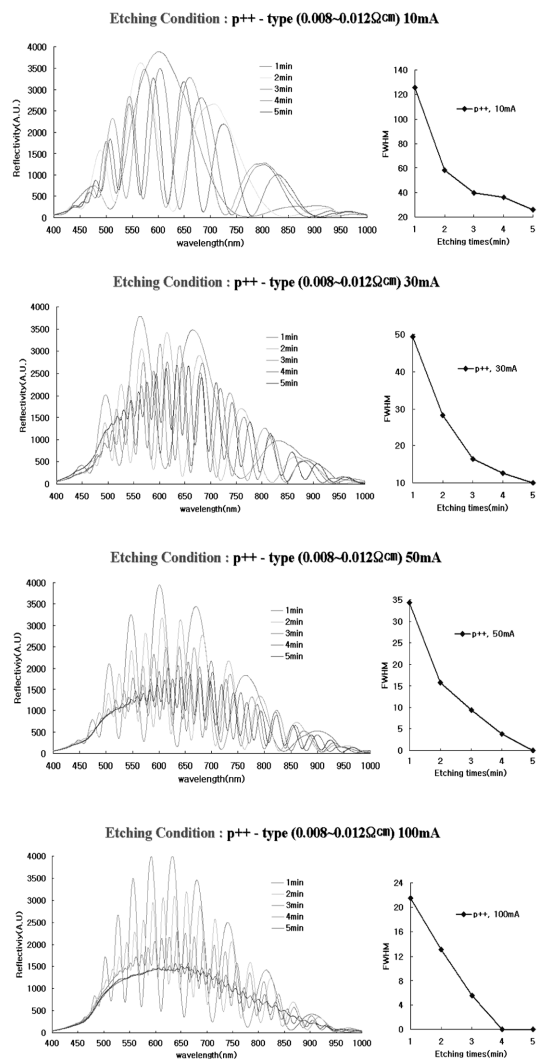


그림 2. 전류 변화에 따른 프린지 패턴과 반치폭 값 변화.
Fig. 2. Change of fringe pattern for p-type PSi during etching.

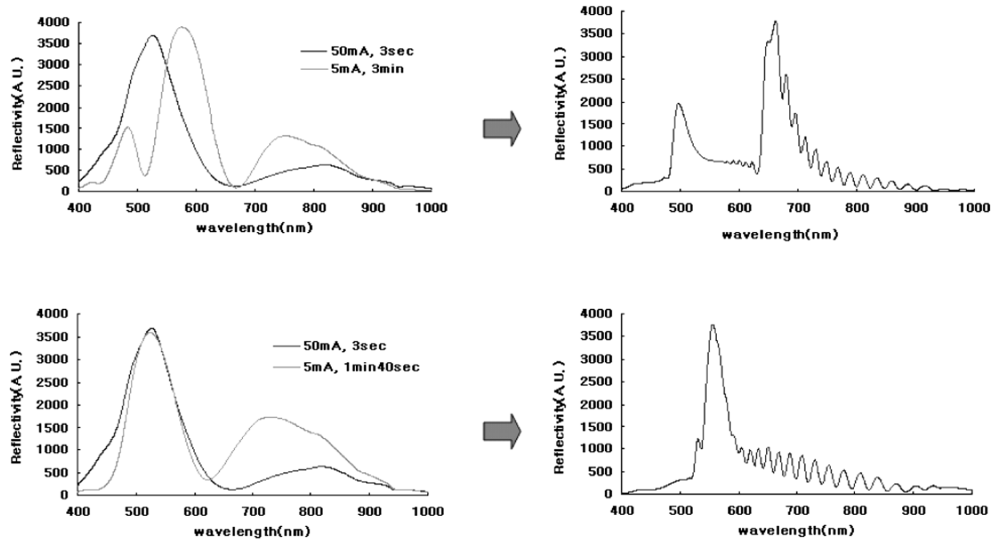


그림 3. 높은 전류 낮은 전류의 상 매치 조건
 Fig. 3. Match for Reflection Spectrum of High or Low current; top : not matched, bottom : matched.

3. 결과 및 고찰

단층 다공성 실리콘을 제작하기 위해서 p-타입의 웨이퍼를 에탄올과 HF (50%, Aldrich)의 1:3 용액을 이용하여 시간은 1분부터 5분까지 전류는 10-100 mA/cm² 까지 하여 각각 etching하여 얻은 단층 다공성 실리콘 웨이퍼의 반사에 대한 특성과 반치폭 값 (Full Width of Half Maximum, FWHM)을 그림 2에 나타내었다.

그림 2의 결과로 암페어가 증가 할수록 상쇄 보강 간섭이 더 많이 일어나 프린지 패턴이 뚜렷해지고, 이에 따른 평균 FWHM이 작아짐을 알 수 있다. 그리고 p-타입의 웨이퍼의 etching 한계치를 알 수 있으므로 앞으로 다층의 다공성 실리콘이나 멀티 비트 다공성 실리콘 제작에 기초가 된다.

그림 2에서 보여준 단층의 다공성 실리콘을 기반으로 하여 여러 가지 특성을 측정하였고, 이를 기초로 하여 높은 전류(high current)와 낮은 전류(low current)가 서로 상쇄와 보강간섭을 일으키는 파장 영역이 일치하도록 하는 조건을 찾을 수 있다. 아래는 이러한 조건을 찾아서 DBR Filter를 만들 수 있었다.

실험에서 측정한 그림 3의 자료를 기초로 하여 DBR Filter의 조건을 찾을 수 있다. 위쪽 스펙트럼에서 보듯이 서로 일치 않는 조건을 선택했을 때 상쇄와 보강간섭이 어긋나는 현상을 관찰 할 수 있다. (Fig. 4) 그러나 높은 전류와 낮은 전류의 반사 스펙트럼이 서로 일

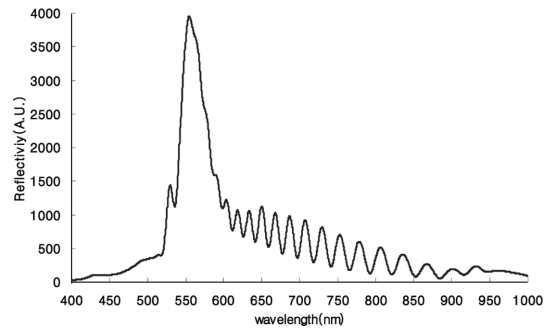


그림 4. DBR 다층 다공성 실리콘의 반사파장.
 Fig. 4. Reflection spectrum of DBR PSi structure (560nm).

치하는 조건에서는 DBR Filter를 제작 하였을 때 한 가지 빛만을 반사시키는 DBR Filter의 제작이 가능하다.

선행연구를 통해 제작한 다공성 실리콘은 단층 다공성 실리콘으로 이는 일정한 전류를 가하여 합성된다. 그러나 정전류 대신 네모파 전류를 가하면 한 가지 특정한 빛만 반사를 하는 다층 DBR 다공성 실리콘을 제작할 수 있었다. 다층 DBR 다공성 실리콘을 제작 조건은 p-type의 실리콘 웨이퍼를 (boron doped, (100), 0.1 mΩ/cm, Siltron inc.) 에탄올과 HF (48% by weight: Fisher Scientific)의 1:3 용액을 이용하여 전기 화학적 부식한다. 전류의 조건은 5 mA/cm²에서 1분 30초와 50 mA/cm²에서 3초 동안 교대로 20 차례 반복하여 부식한다. 이때 반사 파장은 흘려준 전위와 부식

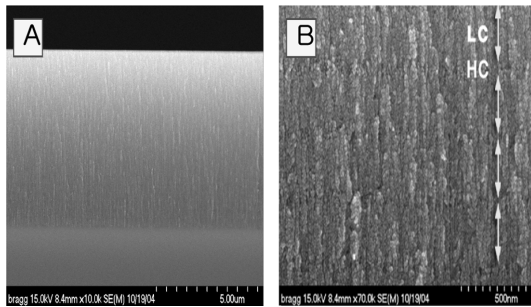


그림 5. DBR 다층 다공성 실리콘의 SEM 이미지.
Fig. 5. Cross-Section SEM image. A) Optical thickness 4, B) LC (low current) 5mA, HC (high current) 50 mA.

시간에 따라 다르다.

그림 4는 p-type의 실리콘 웨이퍼를 에탄올과 HF (50%, Aldrich)의 1:3 용액을 이용하여 전류의 조건이 5 mA/cm^2 에서 1분 30초와 50 mA/cm^2 에서 3초가 되도록 교대로 20 차례 반복하여 식각하여 얻은 다층 DBR 다공성 실리콘은 560 nm의 파장만 반사시키는 광학적 특성을 가진 웨이퍼를 제작하였다.

이렇게 제작된 다층 DBR 다공성 실리콘의 측면 사진을 FESEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 얻었으며 깊이는 약 $4 \mu\text{m}$ 이다. (Fig. 5A) 자세히 들여다본 FESEM 사진에서는 흘러준 전류의 세기에 따라 다공성 층의 밀도가 변화됨을 관측할 수 있었다. (Fig. 5B) 이러한 다공성 층의 밀도(두께)에 따라 특정한 빛의 반사 파장을 만들 수 있다.

4. 결 론

우리는 단층 다공성 실리콘을 이용하여 실험적인 방법을 통하여 DBR 다층 다공성 실리콘을 합성하였다. 합성된 DBR 다층 다공성 실리콘은 일정한 기공의 크기를 가지고 있었으면, 4의 광학 유효 두께를 가지고 있었음을 확인할 수 있었다. DBR 다공성 실리콘은 광반사성의 광학적 특성을 갖는 소재로써 특유한 성질들을 갖고 있기 때문에 휘발성 유기화합물 센서, 생화학 병기센서로 응용가능하다.

참고문헌

- [1] A. Uhlir, "Electronics shaping of germanium and silicon" (Bell system Tech, 1956).
- [2] L. T. Canham, "Computational Design of Hierarchically Structured Materials" Appl. Phys. Lett. Vol.

57, p. 1046, 1990.

- [3] L. A. Balagurov, D. G. Yarkin, G. A. Petrovicheva, E. A. petrova, A. F. Orlov, and S. Ya. Andryushin, "Highly sensitive porous silicon based photodiode structures" J. Appl. Phys. Vol. 82, p. 4647, 1997.
- [4] Ming-Kwei Lee, Chi-Hsing Chun, Yu-Hsing Wangm and S. M. Sze, "1.55- μm and infrared-band photo-responsivity of a Schottky barrier porous silicon photodetector" Opt lett. Vol. 26, p. 160, 2001.
- [5] A. Bsiesy, Y. F. Nicolau, A. Ermolieff, F. Muller, and F. Gaspard, "Electroluminescence from n⁺-type porous silicon contacted with layer-by-layer deposited polyaniline" Thin Solid Films. Vol. 255, p. 43, 1995.
- [6] Nenad Lalic, and Jan Linnros, "A porous silicon light-emitting diode with a high quantum efficiency during pulsed operation" Thin solids Films Vol. 276, p. 155, 1996.
- [7] A. Irajizad, F. Rahimi, M. Chavoshi, and M. M. Ahadian, "Characterization of porous poly-silicon as a gas sensor" Sensor. Actut. B Vol. 100, p. 341, 2004.
- [8] P. C. Searsonm, M. Macaulay and F. M. Ross, "Luminescence and structural study of porous silicon films" J. Appl. Phys. Vol. 72, p. 253, 1992.
- [9] P. Allonguea, C. Henry de Villeneuvea, M. C. Bernarda, J. E. Peoub, A. Boutry-Forveilleb and C. Levy-Clement, "Relationship between porous silicon formation and hydrogen incorporation" Thin Solid Films Vol. 278, p. 840, 1997.
- [10] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, "Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon" Science Vol. 261, p. 1567, 1993
- [11] C. Gurtner, A. W. Wun, and M. J. Sailor, "Surface modification of porous silicon by electronic-chemical reducing of organo halides" Angew. Chem., Int. Ed. Vol.38, p. 265, 1999.
- [13] J. H. Song and M. J. Sailor, "Dimethyl sulfoxide as a mild oxidizing agent for porous silicon and its effect on photoluminescence" Inorg. Chem. Soc. Vol 120, p. 2367, 1998.
- [14] S. E. Letant and M. J. Sailor, "Molecular Identification by Time-Resolved Interferometry in a Porous Silicon Film" Adv. Mater. Vol. 12, p. 335, 2001.
- [15] M. J. Sailor and J. R. Link, "Smart dust: nanostructured devices in a grain of sand" Chem. Commun. p. 1375, 2005.
- [16] M. G. Berger, R. Arens-Fischer, M. T. nissen, M. K. ger, S. Billat, H. L. th, S. Hilbrich, W. Thei, and P. Grosse, "Dielectric filters made of PS: advanced

- performance by oxidation and new layer structures” *Thin Solid Films*. Vol. 297, p. 237, 1997.
- [17] S. Setzu, P. Ferrand, and R. Romestain, “Optical properties of multilayered porous silicon” *Mat. Sci. Eng. R*. Vol. 34, p. 69, 2000.
- [18] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, “Multilayered supermolecular structures self-assembled from polyelectrolytes and cyclodextrin host-guest complexes” *Science*. Vol. 281, p. 2013, 1996.
- [19] J. A. Ferguson, T. C. Boles, C. P. Adams, D. R. Walt, “A fiber-optic DNA biosensor microarray for the analysis of gene expression” *Nat. Biotechnol.* Vol. 14, p. 1681, 1996.
- [20] H. Fenniri, L. Ding, A. E. Ribbe, Y. Zyrianov, “Barcoded resins: A new concept for polymer-supported combinatorial library self-deconvolution” *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 123, p. 8151, 2001.