

열처리 온도 및 분위기에 따른 다공질 실리콘의 구조 및 광학적 특성

최현영¹, 임광국¹, 전수민¹, 조민영¹, 김군식¹, 김민수¹,
이동울², 김진수³, 김종수⁴, 임재영^{1,a}

¹ 인제대학교 나노시스템공학과

² 삼성LED(주)

³ 전북대학교 신소재공학부

⁴ 영남대학교 물리학과

Effects of Annealing Temperature and Atmosphere on Properties of Porous Silicon

Hyun-Young Choi¹, Kwang-Gug Yim¹, Su-Min Jeon¹, Min-Young Cho¹, Ghun-Sik Kim¹,
Min-Su Kim¹, Dong-Yul Lee², Jin-Soo Kim³, Jong-Su Kim⁴, and Jae-Young Leem^{1,a}

¹ School of Nano Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

² SAMSUNG LED Co., Ltd., Suwon 443-743, Korea

³ Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

⁴ Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received April 7, 2010; Revised June 18, 2010; Accepted July 5, 2010)

Abstract: The porous Si (PS) was annealed at various temperature in air, argon, and nitrogen atmosphere. Structural and optical properties of the annealed PS were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL). It is found that the shape of pore is changed from circle to channel as increasing annealing temperature which was annealed in air and argon atmosphere. In case of PS annealed in nitrogen atmosphere, the shape of pore is changed from channel to circle with increase annealing temperature from 600 to 800°C. The PL peak position is blue-shifted with increasing annealing temperature. As annealing temperature increases, the PL intensity of the PS annealed in argon is decreased but that of the PS annealed in nitrogen is increased. It might be due to the formation of Si-N bonds and it passivates the non-radiative centers which is Si dangling bonds on the surface of the PS.

Keywords: Porous silicon, Thermal annealing, Scanning electron microscopy, Photoluminescence

1. 서론

실리콘은 저가 재료이며, 집적화가 용이하고, 절연물인 SiO₂ 형성이 쉽다는 이유로 지난 수십년간 반도체 산업에서 주도적으로 사용되어져왔다. 하지만 실리콘은 간접천이형 반도체로 약 1.1 eV의 에너지 밴

드 갭을 가지고 있으며, 내부 양자 효율이 약 10⁻²~10⁻⁴%로 매우 적어 비효율적인 발광 특성을 가지고 있어서 광소자로의 응용으로는 많은 제한이 있었다.

1950년대 Uhlir가 불산 용액을 이용하여 전기 화학적 방법으로 실리콘 기판을 식각함으로써 다공질 실리콘의 생성에 대해 최초 보고하였고 [1], Turner에 의해서 상세히 연구되었다 [2]. 1990년 Canham이 다

a. Corresponding author; jyleem@inje.ac.kr

공질 실리콘의 고효율 적색 발광현상을 발견한 이래 [3] 극히 제한된 범위의 광전자 소자재료로만 사용되어오던 실리콘이 실제적인 광 소자 재료로 이용될 수 있다는 가능성으로 인하여 많은 주목을 받기 시작했다. 또한 다공질 실리콘은 비싼 화합물 반도체와 달리 저렴한 가격, 간단한 제조법, 상온 발광이 명확하게 나타난다는 여러 장점들을 가지고 있다. 이로 인해 다공질 실리콘을 light emitting diode (LED) [4], 광학 필터 [5], 광전지소자 [6], 가스센서 [7] 등으로 응용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

하지만 다공질 실리콘은 실리콘과 달리 공기에 매우 민감하여, 시간이 지남에 따라 특성이 변하는 aging effect 현상을 나타내었다 [8]. 이러한 문제점을 극복하기 위해 다양한 방법들을 이용하여 다공질 실리콘의 표면처리에 대한 연구가 진행되고 있다. 표면처리 방법으로는 비정질 실리콘 증착 [9], 탄소 박막 증착 [10], 그리고 표면 열처리 [11,12] 등으로 보고되고 있다. 다공질 실리콘의 열처리에 대한 연구는 많이 보고되고 있지만, 열처리 분위기 변화에 따른 특성 변화에 대한 연구는 부족한 상태이다.

이에 본 연구에서는 다공질 실리콘의 열처리온도 및 열처리 분위기에 따른 구조적, 광학적 특성 변화를 조사하였다. 열처리는 furnace와 급속 열처리 장치 (rapid thermal annealing)를 이용하였고, 아르곤, 질소, 대기 분위기에서 온도를 달리하여 수행하였다.

2. 실험 방법

저항이 1~10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 붕소가 도핑된 p형 실리콘 기판 (100)을 사용하여 다공질 실리콘을 제작하였다. 먼저 실리콘 기판을 황산 (H_2SO_4)과 과산화수소 (H_2O_2) 비율이 4:1인 용액에서 10분간 세척한 후 2분간 흐르는 증류수로 세척하였다. 그리고 불산 (HF)과 증류수 (deionized water)의 비율이 1:9인 용액에 1분간 세척한 후 다시 증류수로 2분간 세척하였다. 세척이 끝난 후 테프론 셀에 실리콘 기판을 장착하고, 49% 불산과 98% 에탄올 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)을 1:1 비율로 혼합한 전해질 용액을 사용하여 양극산화 하였다. 에탄올은 양극산화 시 발생하는 수소기체를 제거하는 역할로, 기판이 전해질 용액에 잘 노출되도록 하기 위해 첨가하였다. 이 때 음극은 불산에 부식되는 것을 방지하기 위해 백금팁을, 양극은 구리판을 사용하였고, source meter (MODEL : KEITHLEY 2400)를 사용하여 양극과 음극에 일정한 전류를 인가하였다. 식각

되는 실리콘 표면과 백금팁 사이의 거리는 1 cm로 고정하였다. 10 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도 하에서 30분간 양극산화하여 다공질 실리콘을 성장하였다. 양극산화 과정을 마친 후 증류수로 2분간 세척하고, 질소 가스로 건조하였다. 제작된 다공질 실리콘은 균일한 암적색을 띄었다.

성장한 다공질 실리콘은 furnace와 급속 열처리 장치를 이용하여 열처리 하였다. furnace를 이용한 열처리는 대기 중에서 각각 350°C, 450°C로 30분간 수행하였다. 그리고 아르곤, 질소 분위기에서 급속 열처리 장치를 이용하여 각각 600°C, 700°C, 800°C로 2분간 수행하였다.

다공질 실리콘들의 표면은 scanning electronic microscopy (SEM)으로 기공의 크기를 측정하였고, 그에 따른 광학적 특성을 보기 위해 photoluminescence (PL)를 측정하였다. PL 측정 시 여기광원으로 532 nm diode-pumped solid-state (DPSS) laser를 사용하였으며, 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 대기 중에서 furnace를 이용하여 열처리한 다공질 실리콘의 SEM 사진이다. 열처리 전 시료의 경우, 원형의 그레인들이 표면에 많이 형성되었다. 350°C로 열처리한 경우 열처리 전보다 그레인의 사이즈는 줄어들었고, 기공의 형상은 더 뚜렷하게 보였다. 450°C에서 열처리한 경우는 그레인의 뭉침으로 편평한 표면이 형성되었고, 기공 벽의 무너짐과 동시에 기공들 간의 병합으로 인해 원 모양에서 채널 형태로 변화하였다. 이러한 현상은 열처리 시 다공질 실리콘의 표면에 큰 정공 (cavity)들이 형성되어 기공의 크기가 증가하는 것으로 Herino 등에 의해서도 보고된바 있다 [13].

그림 2는 대기 중에서 furnace를 이용하여 열처리한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼이다. 열처리 하지 않은 시료는 760 nm와 866 nm의 위치에서 PL 피크가 관측되었고, 두 피크 중 866 nm에 위치한 피크의 발광세기가 더 우세하였다. 열처리 후 다공질 실리콘의 PL은 760 nm 부근의 피크 세기가 866 nm 부근의 피크 세기보다 우세하게 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 PL 세기는 증가하였고, PL 세기의 변화는 다공질 실리콘 표면의 조성 물질 변화로 볼 수 있다. 다공질 실리콘은 양극산화 시 불산과 에탄올 용액에 의해 표면이 실리콘-수소 결합으로 이루어진다고

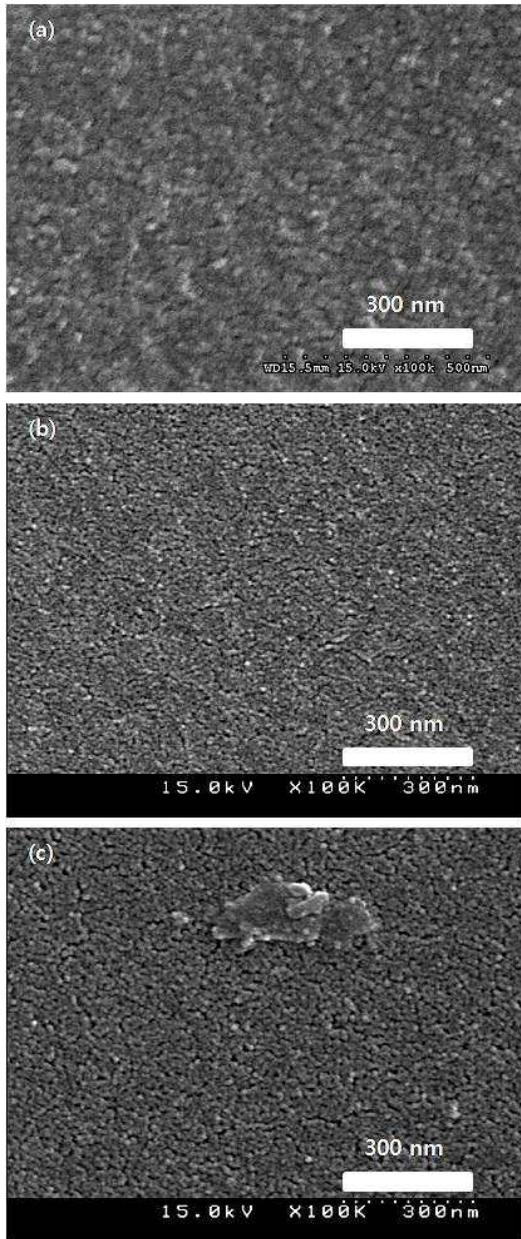


Fig. 1. SEM images of the surface of porous silicon (a) not annealed, (b) annealed at 350°C, and (c) 450°C in air atmosphere.

잘 알려져 있고 이것이 다공질 실리콘의 발광에 영향을 미친다고 보고되기도 한다 [14]. 수소는 230°C에서 실리콘으로부터 해리되는 특성을 가지고 있기 때문에, 다공질 실리콘을 고온에서 열처리하는 경우 수소가 실리콘으로부터 해리될 수 있다. 이로 인해 실리콘 표면은 dangling bond를 이루게 되어 발광효율이

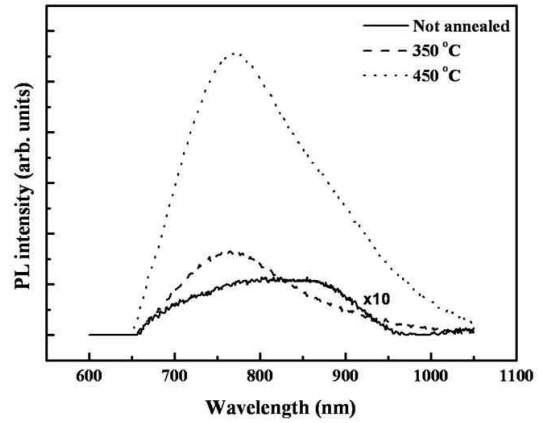


Fig. 2. PL spectra of the porous silicon which was not annealed and annealed at 350, 450°C in air atmosphere.

낮아지게 되어, 열처리 온도가 증가할수록 PL 세기가 감소하는 것이다. 하지만 대기 중에서 열처리한 경우 실리콘의 dangling bond가 대기의 약 80% 가량 차지하는 질소와 결합하여 실리콘-질소 결합을 형성한다. 그러므로 비발광 결합인 실리콘 dangling bond의 감소로 인해 PL의 발광 세기가 증가된 것으로 사료된다 [12].

그림 3은 아르곤 분위기에서 급속 열처리한 다공질 실리콘의 SEM 사진이다. 600°C에서 800°C로 열처리 온도가 증가할수록 기공의 크기는 커져 800°C에서 열처리한 경우 기공의 병합으로 채널 형태의 기공이 형성되었다.

그림 4는 질소 분위기에서 급속 열처리한 다공질 실리콘의 SEM 사진이다. 열처리 온도가 증가할수록 기공이 채널 형태에서 원 모양으로 변화하였고, 이는 아르곤 분위기에서의 열처리와 반대 경향을 나타낸다. 따라서 급속 열처리 시 다공질 실리콘의 기공 변화는 온도의 영향보다 가스 분위기의 영향이 더 강함을 알 수 있다.

그림 5는 아르곤 분위기와 질소 분위기에서 각각 열처리한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼이다. 아르곤 분위기와 질소 분위기에서 열처리한 두 경우 모두 760 nm 부근에 위치한 PL 피크가 우세하게 나왔다. 아르곤 분위기에서 열처리한 경우, 그림 5(a)와 같이 열처리 온도가 점점 증가할수록 두개의 피크가 각각 746 nm에서 760 nm, 856 nm에서 876 nm로 장파장 영역으로 이동하였다. 그리고 PL 세기는 열처리 온도가 증가할수록 감소하였다. 열처리 시 PL 세기의 감소 원인은 여러 가지로 추측된다. 첫 번째 원인은

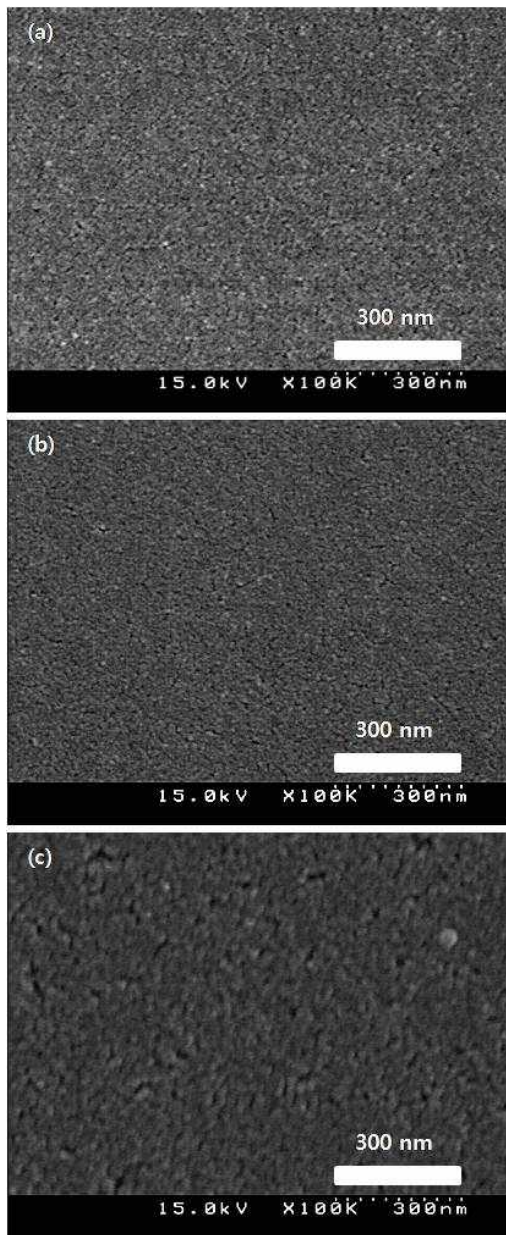


Fig. 3. SEM images of the surface of porous silicon annealed at (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C in argon atmosphere.

다공질 실리콘을 급속 열처리함으로써 다공질에 열적 스트레스가 작용하여 PL 세기가 감소하는 것이다 [10]. 또 다른 요인으로는 그림 2에서 설명한 다공질 실리콘의 표면 조성 물질 변화이다. 수소가 해리됨으로써 실리콘의 dangling bond가 형성되는데 아르곤은 불활성 기체이기 때문에 실리콘과 반응하지 않는다.

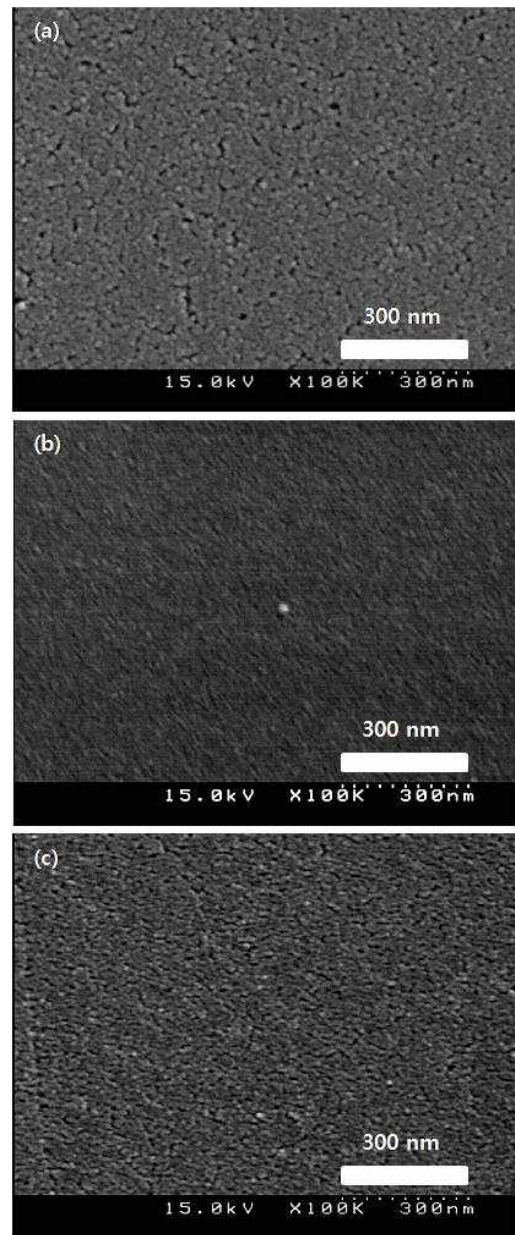


Fig. 4. SEM images of the surface of porous silicon annealed at (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C in nitrogen atmosphere.

따라서 열처리 온도가 증가할수록 dangling bond의 증가로 PL 세기가 감소할 수 있다. 마지막으로 고려해볼 사항은 열처리로 인한 표면의 기공 크기 변화이다. 다공질 실리콘의 기공 크기 및 밀도의 변화는 양자구속효과로 인해 PL 피크의 위치나 세기 변화의 원인이 될 수 있다. PL 세기의 감소는 기공의 밀도

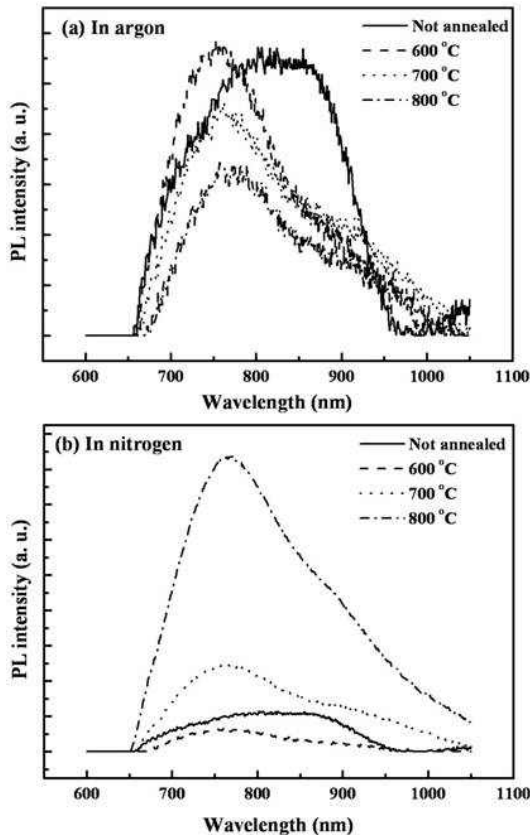


Fig. 5. (a) PL spectra of the porous silicon which was annealed in argon atmosphere and (b) annealed in nitrogen atmosphere.

변화로 인한 양자구속효과의 감소로 간주할 수 있다. 또한 PL 피크 위치 변화는 양자구속이론 면에서 볼 때 기공의 크기가 증가할수록 장파장 영역으로 PL 피크가 이동하는 경향이 있다. 이는 SEM 사진에서 알 수 있듯이 아르곤 분위기에서 열처리한 경우 온도가 증가할수록 기공의 크기가 증가하였기 때문에 PL 피크의 경향과 맞음을 알 수 있다.

그림 5(b)는 질소 분위기에서 열처리한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼이다. 아르곤 분위기에서 열처리한 시료와 같이 질소 분위기에서 열처리한 다공질 실리콘도 열처리 후 750 nm 부근의 PL 피크가 850 nm 피크보다 더 우세해져, 전체적으로 피크가 단파장으로 이동하였다. 하지만 아르곤 분위기에서 열처리한 시료의 PL 결과와 달리, 질소 분위기에서 열처리한 다공질 실리콘의 PL 세기는 온도가 증가할수록 증가하였다. 각각 다른 분위기에서 열처리한 시료의 PL 특성을 비교

해 보았을 때, 발광 피크의 위치변화는 같았지만 PL 세기의 변화는 반대의 경향성을 보였다. 이는 PL 피크의 위치 변화는 온도의 영향이 크고, 세기의 변화는 가스 분위기의 영향이 크다는 것으로 추측할 수 있다. 질소 분위기에서 열처리한 다공질 실리콘의 PL 세기 변화는 실리콘-질소 결합 밀도의 증가 때문이다. 고온 열처리 시 수소의 해리로 인해 생성되는 dangling bond는 질소와 결합하여 실리콘-질소의 결합이 많아지게 된다. 따라서 아르곤과 반대로 온도가 높을수록 PL 세기가 증가하는 현상을 보였다. 또한, SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 아르곤, 질소 분위기에서 급속 열처리한 시료 모두 채널 형태의 기공보다 원 모양의 기공의 PL 세기가 강함을 알 수 있다. 이로 인해 PL의 세기는 기공의 형태 변화로 인한 양자구속효과의 변화에 의한 영향일 것으로도 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 다공질 실리콘의 열처리 온도 및 분위기에 따른 구조적, 광학적 특성 변화에 대해 조사하였다. 대기 중에서 열처리한 다공질 실리콘의 PL 피크는 단파장으로 이동하였고, 실리콘-질소 결합의 증가로 인해 PL 세기가 증가하였다. 아르곤 분위기에서 급속 열처리한 경우, 온도가 증가할수록 기공은 원 모양에서 채널 형태로 변화하였고, 수소의 해리로 인한 실리콘의 dangling bond 증가로 인해 PL 세기는 감소하였다. 질소 분위기에서 급속 열처리한 경우는 아르곤과 반대로 온도가 증가할수록 기공은 채널 형태에서 원 모양으로 변하였다. 그리고 PL 세기는 증가하였는데 이는 열처리로 형성된 dangling bond가 질소와 결합함으로써 인해 발광 효율이 증대되었기 때문이다. 아르곤과 질소 분위기에서 급속 열처리한 두 경우 모두 PL 피크는 750 nm 영역이 우세하게 나왔다. 따라서 PL 피크 위치는 열처리 온도의 영향이 크지만, PL 세기는 분위기에 의한 표면 조성 물질 변화 및 기공 형태의 변화에 많은 영향을 받고 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2009-0072533).

REFERENCES

- [1] A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [2] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [4] S. H. Jang, Y. D. Koh, J. H. Kim, J. H. Park, C. Y. Park, S. J. Kim, S. D. Cho, Y. C. Ko, and H. L. Sohn, *Mater. Lett.* **62**, 552 (2008).
- [5] G. Lammel, S. Schweizer, and Renaud, *Sens. Actuators, A* **92**, 52 (2001).
- [6] B. Ünal and S. Bayliss, *J. Porous Mat.* **7**, 295 (2000).
- [7] S.-J. Kim, S.-H. Lee, and B.-G. Choi, *J. KIEEME* **15**, 963 (2002).
- [8] E. A. Petrova, K. N. Bogoslovskaya, L. A. Balagurov, and G. I. Kochoradze, *Mater. Sci. Eng. B* **9-70**, 152 (2000).
- [9] Y. Zhao, D. Yang, D. Li, and M. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1065 (2005).
- [10] Y. Zhao, D. Li, S. Xing, W. Sang, D. Yang, and M. Jiang, *J. Lumin.* **128**, 317 (2008).
- [11] T. Nakamura, H. Omoya, K. Sasaki, N. Azuma, and H. Mimura, *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 145 (1997).
- [12] Y. Zhao, D. Li, W. Sang, and D. Yang, *Solid-State Electron.* **50**, 1529 (2006).
- [13] R. Herino, A. Perio, K. Barla, and G. Bomchil, *Mater. Lett.* **2**, 519 (1984).
- [14] K. H. Jung, S. Shih, and D. L. Kwong, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3046 (1993).