

다공성 실리콘을 이용한 발광소자의 구조적, 광학적 특성의 연구

이창기, 최영석, 조성민

성균관대학교 화학공학과

Studies of luminescent structures from porous silicon

Chang-Gi Lee, Yong-Suk Choi, Sung Min Cho
Dep. of Chem. Eng., Sung Kyun Kwan University

1. 서론

1990년 Canham 등에 의하여 상온에서의 빛에 의한 발광(photoluminescence) 정도가 AlGaAs/GaAs multilayer well 구조의 PL강도와 비교될 만큼의 고효율의 가시광 발광이 발견된 이래 전자재료나 혹은 극히 제한된 범위의 광전자 소자재료로만 사용되어오던 실리콘의 실제적인 광 소자재료로서의 잠재력에 대한 인식이 점차 확산되고 있다. 특히 실리콘을 이용한 광소자가 가지는 장점으로는 기존의 실리콘 웨이퍼 공정에서 작업이 가능하고 다른 전자회로들과 함께 집적할 수 있다는 점이지만, 구조적 취약성과 낮은 양자효율이라는 문제는 여전히 다공성 실리콘 박막을 이용한 실용화된 소자의 제작을 제한하고 있으며 그 적용 가능성만이 연구되고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 재현성 있는 박막의 제조 및 연구를 위하여 기존의 전기화학적 식각 및 순수화학적 식각방식을 적용하여 제작된 다공성 실리콘의 구조적 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 P(100) type 5~10 Ω Si 웨이퍼를 사용하여 화학식각 및 전기화학적 식각을 한 후, FTIR을 이용한 표면상태 분석 및 PL 측정과 SEM을 이용하여 다공성 실리콘의 구조적 특성을 연구하였다. 화학적 식각(stain etching)은 HF(50%) : HNO₃(61%) : H₂O 를 부피비 1 : 5 : 10 으로 혼합한 용액을 이용하여 20분간 식각하였다. 전기화학적 식각은 먼저 Si 웨이퍼 뒷면에 저항성 접착층을 형성한 후 HF(50%) : C₂H₅OH(99.9%) : H₂O 를 부피비 2 : 3 : 4 로 혼합한 용액을 이용하여 빛이 들어오지 않는 상태에서 10mA/cm² 및 20mA/cm² 의 전류로 식각하는 방식과 HF(50%) : H₂O 를 부피비 1 : 1 로 혼합하여 100W, 254nm U.V 램프를 시료와 5 cm 의 거리를 두고 노광하면서 식각하는 방식을 채택하였다. 이후 각각의 시료들을 C₂H₅OH 로 린스한 다음 KOH 로 표면을 식각한 시료와 순수한 물로 세척한 다음 질소로 불어서 건조시킨 시료의 구조들을 비교하였다.

3. 결과 및 토의

PL의 경우 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도, 빛에 노출시키지 않는 조건에서 6분, 9분, 12분, 15분간 식각한 시료들의 발광 정도를 측정하였다. 측정 결과 웨이퍼의 식각시간이 길어짐에 따라 파장이 푸른색으로 천이(blue shift)하는 것을 확인하였다. 이와같은 결과를 Fig.1에 나타내었다. 이는 식각이 진전됨에 따라 다공성 실리콘의 다공도가 증가하며, 이에 따른 양자 제한(quantum confinement)에 의해 이런 현상이 나타났으리라 추정 되어진다. 산화 온도에 따른 PL의 변화는 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 어두운 조건에서 10분간 식각한 시료의 경우 200°C 까지는 온도에 거의 영향을 받지 않다가 300°C 부터 현저한 발광성의 감소가 나타나기 시작하여 400°C 에서는 발광을 거의 측정할수 없었다.(Fig.2) 이는 기존의 연구 결과와 일치한다. HNO_3 를 이용하여 다공성 실리콘을 화학적으로 산화시킬 경우 전기화학적 식각을 한 시료는 산화 전후의 발광성이 큰 차이를 보이지 않았으나 순수 화학적 식각을 한 시료는 산화 전보다 산화후 현저히 안정된 PL 스펙트럼이 관찰 되었다.(Fig.3) FTIR의 분석을 통해 웨이퍼 표면에 Si-H, Si-H₂, Si-O-Si 등의 결합이 존재함을 확인 할수 있었으며 다공성 실리콘을 산화분위기에서 열처리 하는 과정에서 온도가 올라감에 따라 Si-O-Si 결합이 증가하는 것을 확인할수 있었다.(Fig.4) 식각후의 다공도는 상당히 높으며 구멍들의 평균 직경은 $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 10분간 식각한 시료의 경우 약 $2.3\mu\text{m}$ 였다. 다공성 실리콘 박막의 두께는 어두운 조건에서 2 : 3 : 4 의 부피비로 식각한 시료는 약 $7.5\mu\text{m}$, 부피비 1 : 1로 U.V에 노광시키면서 식각한 시료의 경우 약 $18\mu\text{m}$ 였으며 이는 HF의 농도와 U.V의 노광에 의하여 다공층의 두께를 조절할수 있음을 보여준다. KOH로 다공성 실리콘을 식각할 경우 표면의 식각되지 않은 층들이 제거되면서 보다 많은 다공층이 노출되므로 육안으로 확인한 PL의 증가를 확인할수 있었다.(Fig 5) 다공성 실리콘을 이용한 LED는 일반적으로 다음과 같은 두가지 형태로 제작될수 있으며 본 연구에서는 이 두가지 형태가 동시에 연구 되었다.(Fig.6)

4. 참고 문헌

- 1) L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) 1046
- 2) S. Shih, K.T. Jung, T.Y. Hsieh, J. Sarathy *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 1863
- 3) N. Koshida, H. Koyama *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 347
- 4) P. Steiner, F. Kozlowski, Hermann Sandmaier *Mat. Res. Soc. Symp. Vol 283* (1993) 343
- 5) Toshimichi Ito, Toshimichi Ohta, Kenji Motoi *Mat. Res. Soc. Symp. Vol 283* (1993) 263
- 6) J.F. Harvey, R.A. Lux, D.C. Morton, G.F. Mclane *Mat. Res. Soc. Symp. Vol 283* (1993) 395

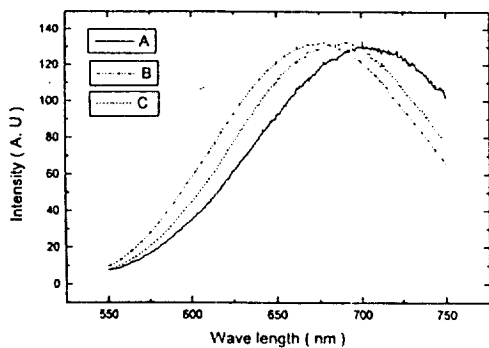


Fig.1 Phtoluminescence spectra showing blue shift at different etching times (A) 9 mins, (B) 12 mins, (C) 15 mins, at 10 mA/cm²

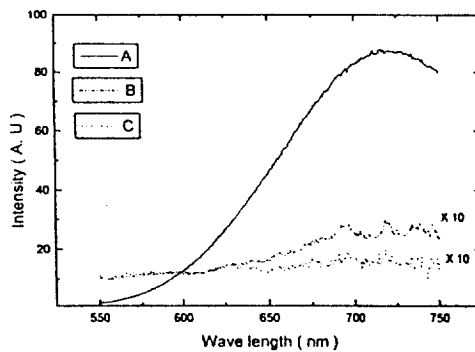


Fig.2 effect of oxidation temperature on the PL intensity (A) as prepared, (B) 300 °C, (C) 400 °C

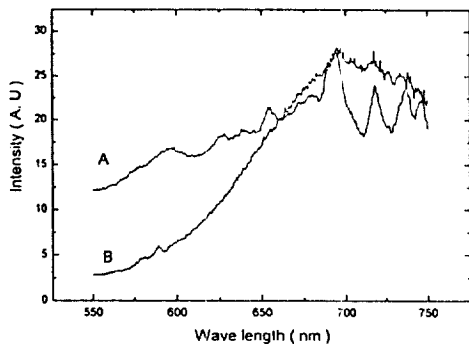


Fig.3 PL spectra of stain-etched porous silicon: (A) as prepared, (B) after oxidation with HNO₃

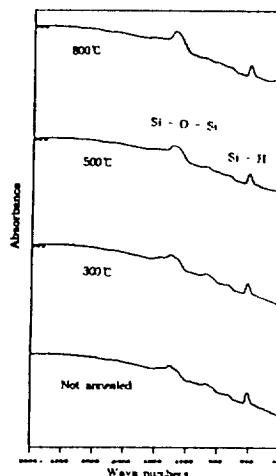


Fig.4 FTIR spectra at different oxidation temperatures

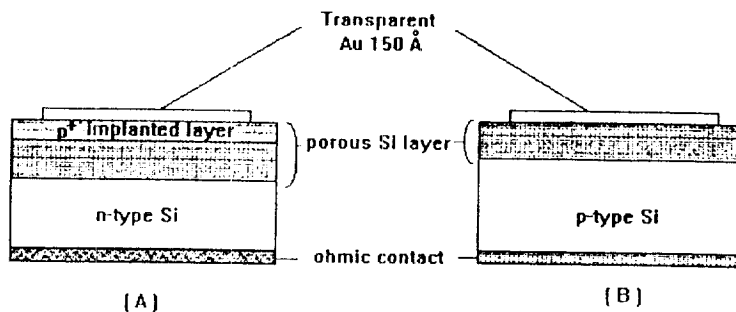
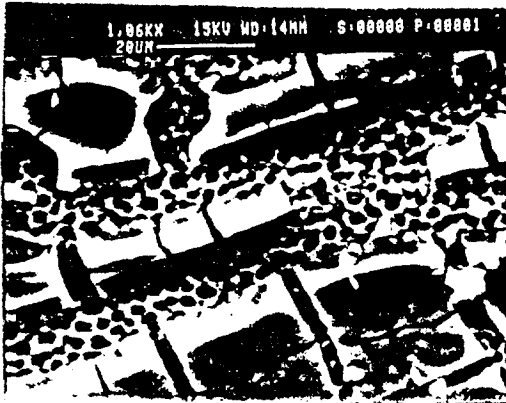
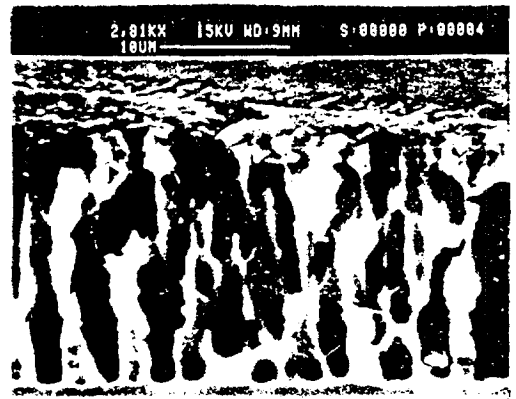
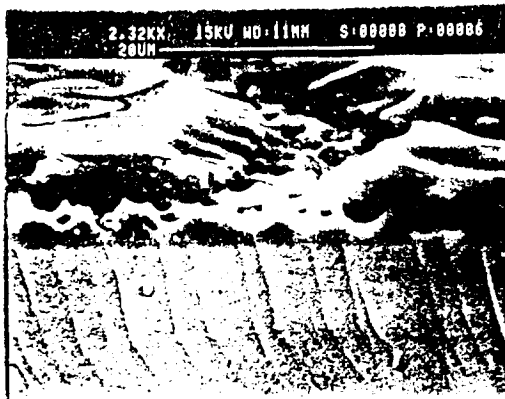


fig.6 methods of porous Si LED manufacturing (A) n-type PN junction mode (B) p-type schottky diode mode



(A) 20mA 10min etching, dark condition (B) KOH etching after 20mA 10min etching, dark condition



(C) Cross section of (B)

(D) Cross section of porous Si, 20mA 10min, U.V. exposure

Fig.5 SEM image of porous Si