양극산화 시간 및 전류밀도 변화에 따른 다공질 실리콘의 특성 변화

최현영^a, 김민수^a, 김군식^a, 조민영^a, 전수민^a, 임광국^a, 이동율^b, 김진수^c, 김종수^d, 임재영^{a*}

^a인제대학교 나노메뉴팩처링연구소 나노시스템공학과, ^b삼성 LED,
^c전북대학교 신소재공학부, ^d영남대학교 물리학과

Effects of Current Density and Anodization Time on the Properties of Porous Si

Hyun Young Choi^a, Min Su Kim^a, Ghun Sik Kim^a, Min Young Cho^a, Su Min Jeon^a,
Kwang Gug Yim^a, Dong-Yul Lee^b, Jin Soo Kim^c, Jong Su Kim^d, Jae-Young Leem^{a*}

^aDepartment of Nano Systems Engineering, Center for Nano Manufacturing,
Inje University, Obang-dong, Gimhae 621-749, Korea

^bSamsung LED, Suwon 442-743, Korea

^cDivision of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

^dDepartment of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received June 15, 2010 ; revised June 29, 2010 ; accepted June 29, 2010)

Abstract

The PS(porous Si) were fabricated with different anodization time and current density. The structural and optical properties of PS were investigated by SEM(scanning electron microscopy), AFM(atomic force microscopy), and PL(photoluminescence). It is found that the pore size and surface roughness of PS are proportional to the current density. The PL spectra show that the PL peak position is red-shifted with increasing anodization time. This behavior corresponds to the change of pore size which is consistent with the quantum confinement model. The FWHM(full width at half maximum) of PL peak is decreased from 97 to 51 nm and the PL peak position is blue-shifted with increasing current density up to 10 mA/cm². The PL peak intensity of the PS fabricated under 1 mA/cm² is the highest among samples.

Keywords: Porous Si, Anodization, Photoluminescence, Scanning electron microscopy

1. 서 론

실리콘(Si)은 가격이 싸고, 집적화가 용이하고, 절연물인 SiO₂ 형성이 쉽다는 이유로 지난 수십년간 반도체 산업에서 주도적으로 사용되어 왔다. 하지만 실리콘은 간접전이형 반도체로 약 1.1 eV의 에너지 밴드 갭을 가지고 있으며, 내부 양자 효율이 약 10⁻²~10⁻⁴%로 매우 낮아 비효율적인 발광 특성을 가지고 있어서 광 소자로써의 응용으로는 많은 제한이 있었다.

1950년대 Uhlir¹⁾가 불산 용액을 이용하여 전기 화학적 방법으로 실리콘 기판을 식각함으로써 다공질 실리콘의 생성에 대해 최초 보고하였고, Turner²⁾에 의해서 상세히 연구되었다. 1990년 Canham³⁾이 다공질 실리콘의 고효율 적색 발광현상을 발견한 이래 극히 제한된 범위의 광전자 소자재료로만 사용되어오던 실리콘이 실제적인 광소자 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

*Corresponding author. E-mail : jyleem@inje.ac.kr

(LED)⁴⁾, 광학필터⁵⁾, 광전지소자⁶⁾, 광전자소자⁷⁾ 등으로 응용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

다공질 실리콘의 구조적, 전기적, 광학적 특성은 양극산화 과정에서 전해질 용액의 농도⁸⁾, 양극산화 시간⁹⁾, 전류밀도¹⁰⁾ 등의 변수들을 조절함에 따라 크게 달라진다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 그러나 다공질 실리콘 성장 조건에 따른 물성 변화에 대한 깊이 있는 연구는 부족한 상태이다. 특히 다공질 실리콘은 발광 반치폭(full width at half maximum)이 매우 크고, 세기가 약하며, 발광 피크 대역의 조절이 매우 어려워 재현성 있는 광 특성을 나타내기가 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 양극산화에 의해 다공질 실리콘을 성장하였고, 전류밀도와 양극산화 시간을 변화시켜 다공질 실리콘의 기공을 재현성 있게 조절하였다. 그리고 형성된 다공질 실리콘의 표면 조건에 따른 발광피크의 위치, 세기, 반치폭 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

전류밀도와 양극산화 시간이 다공질 실리콘의 구조적, 광학적 특성 변화에 미치는 영향을 보기 위해, 다공질 실리콘 성장시 전류밀도와 양극산화 시간을 변화시켰다. 시편은 저항이 1-10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 붕소가 도핑된 p형 실리콘 기판 (100)을 사용하였다. 먼저 실리콘 기판을 황산(H_2SO_4)과 과산화수소(H_2O_2) 비율이 4:1인 용액에서 10분간 세척한 후 2분간 흐르는 증류수(deionized water)로 세척하였다. 그리고 불산(HF)과 증류수의 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 1:4 비율로 혼합한 전해질 용액을 사용하여 양극산화 하였다. 에탄올은 양극산화 시 발생하는 수소기체를 제거하는 역할로, 기판과 음극이 전해질 용액에 잘 노출되도록 하기 위해 첨가하였다. 이 때 음극은 불산에 부식되는 것을 방지하기 위해 백금(Pt) 팁을, 양극은 구리(Cu) 판을 사용하였고, source meter(MODEL : KEITHLEY 2400)를 사용하여 양극과 음극에 일정한 전류를 인가하였다. 식각되는 실리콘 표면과 백금 팁 사이의 거리는 1 cm로 고정하였다. 전류밀도는 0.5~10 mA/cm^2 , 양극산화 시간은 10~60분의 범위 안에서 변화를 주었다. 양극산화 과정을 마친 후 증류수로 2분간 세척하고, 질소 가스로 건조하였다.

성장한 다공질 실리콘들의 표면은 SEM(scanning electronic microscopy)으로 측정하여 기공의 크기와

표면을 관찰하였고, 표면의 거칠기(root mean square roughness)를 정량적으로 측정하기 위하여 AFM(atomic force microscopy)를 수행하였다. 그리고 그에 따른 광학적 특성을 보기 위해 PL을 측정하였다. PL 측정시 여기 광원으로 532 nm DPSS(diode-pumped solid-state) laser를 사용하였으며, 상온에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전류밀도와 양극산화 시간에 따른 표면 변화

그림 1은 p형 단결정 실리콘에 0.5 mA/cm^2 의 전류밀도를 일정하게 인가하고 양극산화 시간을 10, 30, 60분으로 변화하며 성장한 다공질 실리콘의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 양극산화 시간이

Fig. 1. Top view SEM images of the PS samples fabricated with different anodization time (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 60 min. Anodizing current density was 0.5 mA/cm^2 .

10분인 경우는 약 20 nm, 60분인 경우는 30 nm 크기의 기공이 형성되었다. 시간이 증가할수록 기공의 크기도 커졌지만, 시간이 6배 증가하는 동안 기공의 크기는 1.5배 증가하였기 때문에 시간 증가량에 비례하여 기공이 커지지 않았다는 것을 알 수 있다. 양극산화 시 실리콘, 수소(H), 산소(O)가 여러 비율로 결합하면서 다공질 실리콘 표면에 실리콘-수소-산소 화합물이 형성된다. 특히, 기공 측면에 형성되는 규산은 식각을 방해하는 물질이기 때문에, 측면 식각량이 시간에 정비례하여 증가하지 않게 된다.

그림 2는 1 mA/cm²의 전류밀도 하에서 양극산화 시간을 10, 30, 60분으로 변화시켜 얻은 다공질 실리콘의 SEM 표면 사진이다. 1 mA/cm²의 전류밀도

를 인가시키며 10분간 양극산화 시킨 다공질 실리콘의 표면에는 폭이 10 nm인 채널이 형성되었다. 그리고 60분간 양극산화 하여 형성된 다공질 실리콘은 50 nm 크기의 기공이 형성되었다.

전류밀도 10 mA/cm²를 인가시킨 경우 시간이 증가함에 따라 다공질 실리콘 표면 거칠기가 증가하였고, 기공의 크기가 증가함을 그림 3을 통해 알 수 있다. 과도한 전류밀도를 인가하면 기공의 크기는 커지고, 기공과 기공 사이에 존재하는 벽의 곡률이 커지게 된다. 곡률이 작은 곳보다 큰 곳에 더 많은 수의 정공이 모이기 때문에, 식각이 곡률이 큰 벽에서 불균일하게 일어난다¹¹⁾. 그림으로 인해 높은 전류밀도 하에서 성장한 다공질 실리콘의 표면이 거칠게 되고, 부분적으로 다공질 실리콘이 무너

Fig. 2. Top view SEM images of the PS samples fabricated with different anodization time (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 60 min. Anodizing current density was 1 mA/cm².

Fig. 3. Top view SEM images of the PS samples fabricated with different anodization time (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 60 min. Anodizing current density was 10 mA/cm².

지는 현상이 나타난다.

그림 4는 0.5, 1, 10 mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 60분간 양극산화하여 형성된 다공질 실리콘의 AFM 사진이다. 10 mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 제작된 다공질 실리콘의 AFM 사진을 통해 기공벽의 무너짐으로 인한 기공 크기의 증가함을 알 수 있다. 그리고 각 시료의 표면 거칠기가 7.6, 10.6, 37.3 nm로 측정되었으므로, 전류밀도가 증가할수록 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 따라서 전류밀도 변

Fig. 4. AFM images of the PS samples fabricated with different current density (a) 0.5 mA/cm², (b) 1 mA/cm², and (c) 10 mA/cm² for 60 min.

화는 다공질 실리콘의 표면 거칠기에 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다.

3.2 전류밀도와 양극산화 시간에 따른 PL 분석

그림 5는 0.5 mA/cm²의 전류밀도가 인가되었을 때 양극산화 시간을 10분, 30분, 60분 변화시켜 형성한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼이다. 시간이 증가함에 따라 PL 피크의 위치는 689 nm에서 710 nm로 장파장으로 이동하였고, PL 세기는 점점 증가하였다. 양자구속이론에 따르면 기공의 크기가 증가할수록 전하를 구속하는 에너지가 감소하여 PL 피크가 장파장으로 이동한다. 따라서 시간의 증가에 따른 PL 피크의 이동은 기공의 크기에 따른 양자구속에너지 변화에 기인한 것이다¹²⁾. PL 세기의 증가는 두 가지의 원인으로 분석할 수 있다. 첫 번째 원인은 다공질 실리콘 성장시 실리콘 표면에 형성되는 실리콘-수소(Si-H) 결합이다. 실리콘-수소 결합은 적색 파장대에서 발광을 하기 때문에 적색 파장대의 PL 세기가 증가한 것은 실리콘-수소 결합 밀도가 증가한 것으로 추정할 수 있다^{13,14)}. 두 번째는 양극산화 시간이 길어질수록 기공의 깊이가 점점 깊어지면서 전체적인 기공 표면적이 증가하는 것이다. 이로 인해 60분 동안 형성된 다공질 실리콘의 경우 10분 동안 형성된 다공질 실리콘과 비교해 볼 때 PL 세기가 약 5배 정도 증가한 것을 알 수 있다.

그림 6는 1 mA/cm²의 전류밀도 인가시 양극산화 시간을 달리하여 성장한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼이다. 60분간 성장한 다공질 실리콘의 경우 PL 발광이 704 nm 위치에서 나왔고, 반치폭은 83 nm로, 0.5 mA/cm² 전하인가시 형성된 다공질 실리콘의 반치폭(97 nm)보다 줄어들었다. 60분 동안 성장

Fig. 5. PL spectra of the PS as a function of anodizing time fabricated under the constant current density of 0.5 mA/cm².

Fig. 6. PL spectra of the PS as a function of anodizing time fabricated under the constant current density of 1.0 mA/cm².

Fig. 7. PL spectra of the PS as a function of anodizing time fabricated under the constant current density of 10 mA/cm².

한 다공질 실리콘의 PL 세기는 10분 성장한 것의 약 2배로 0.5 mA/cm² 하에서 성장한 것보다 시간에 따른 PL 세기의 차는 줄어들었다.

전류밀도를 10 mA/cm² 인가하여 성장한 다공질 실리콘의 PL 스펙트럼을 그림 7에 나타내었다. 전류밀도를 10 mA/cm²까지 증가하여도 양극산화 시간 변화에 따른 PL 피크 세기는 양극산화 시간에 비례하였다. 60분간 양극산화한 다공질 실리콘의 PL 반치폭은 50 nm로 측정되었고, 이는 앞서 그림 6에서 60분간 양극산화한 다공질 실리콘의 PL 반치폭보다 줄어든 것을 알 수 있다. 양자구속이론에 따르면 PL 피크 위치는 기공의 크기와 관련이 있기 때문에, 큰 반치폭은 다양한 크기의 기공에 의한 것으로 추정된다¹⁵⁾.

인가된 전류밀도의 변화에 따라 성장된 다공질 실리콘의 PL 피크 위치와 세기를 그림 8에 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라 PL 피크의 위치는

Fig. 8. PL peak position and PL intensity of the PS as a function of current density.

점점 단파장으로 이동하였다. 1 mA/cm²의 전류밀도 하에서 성장된 다공질 실리콘이 가장 강한 PL 세기를 보였고, 10 mA/cm²의 전류밀도 하에서 성장된 다공질 실리콘이 가장 약한 PL 세기를 보였다. 전류밀도가 증가하면 전해질 용액 내에서 움직이는 총 전하량이 증가하여 식각률이 증가하게 된다. 이로 인해 다공질 실리콘 층의 두께가 두꺼워져 PL 세기가 증가된 것으로 사료된다¹⁶⁾. 하지만 과한 전류밀도를 인가한 경우, SEM 표면사진에서 볼 수 있듯이 다공질 실리콘의 부분적인 붕괴 현상으로 인하여 PL 세기가 감소한다.

4. 결 론

본 연구에서는 전류밀도 및 양극산화 시간의 변화에 따라 성장된 다공질 실리콘의 표면 및 PL 특성에 대해 조사하였다. 양극산화 시간이 증가할수록 표면에 형성된 기공의 크기가 증가하였다. 하지만 기공의 측면에 형성되는 규산에 의해 측면의 식각률이 감소하여 시간과 기공크기의 증가량은 정비례 하지 않았다. 시간의 변화에 따라 제작된 다공질 실리콘의 PL 측정 결과, 양자구속이론에 따라 기공의 크기가 증가할수록 PL 피크 위치가 장파장으로 이동하는 것을 확인하였다. 그리고 양극산화 시간이 증가할수록 실리콘-수소 결합밀도 증가 및 다공질 실리콘 두께 증가로 인해 PL 세기가 증가하였다. 10 mA/cm²의 전류밀도 하에서 제작된 다공질 실리콘은 PL 세기가 낮은 전류밀도 하에서 형성된 다공질 실리콘의 PL 세기보다 낮은 값을 보였으며, 이는 SEM 사진과 AFM 사진을 통해 알 수 있듯이 다공질 실리콘의 표면 거칠기의 증가와 기공의 부분적인 붕괴현상으로 인해 나타난 것으로

사료된다. 이 결과를 통해 다공질 실리콘의 표면층이 PL의 특성에 많은 영향을 미치고 있음을 확인하였고, PL의 특성은 다공질 실리콘 표면에 형성된 기공의 크기와 상관관계가 있는 것으로 보여진다. 따라서 다공질 실리콘의 기공구조 및 이에 대한 PL 특성 연구가 보완된다면 발광 메커니즘 규명에 더욱 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

후 기

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0016147).

참고문헌

1. A. Uhlir, The Bell System Technical Journal, 35 (1956) 333.
2. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 402.
3. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1046.
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, H. L. Sohn, Mater. Lett., 62 (2008) 552.
5. G. Lammel, S. Schweizer, Renaud, Sens. Actuator A-Phys., 92 (2001) 52.
6. B. Ünal, S. Bayliss, J. Porous Mat., 7 (2000) 295.
7. W. T. Hsieh, Y. K. Fang, W. J. Lee, C. W. Ho, K. H. Wu, J. J. Ho, Electron. Lett., 36 (2000) 1869.
8. D.C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi, T. Prohaska, J. Porous Mat., 7 (2000) 349.
9. S. H. D. Milani, R. S. Dariani, A. Mortezaali, V. Daadmehr, K. Robbie, J. Optoelectron. Adv. M., 8 (2006) 1216.
10. T. Nakagawa, H. Sugiyama, N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 7186.
11. N. Happono, M. Fujiwara, M. Iwamatsu, K. Horii, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 3951.
12. G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huysken, B. Kohn, V. Paillard, Phys. Rev. B, 62 (2000) 15942.
13. T. I. Gorbanyuk, A. A. Evtukh, V. G. Litovchenko, V. S. Solnsev, E. M. Pakhlov, Thin Solid Films, 495 (2006) 134.
14. C. Tsai, K. H. Li, D. S. Kinosky, R. Z. Qian, T. C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance, J. M. White, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 1700.
15. H. A. Park, J. H. Oh, D. W. Park, W. S. Ahn, W. P. Tai, C. M. Lee, J. Korean Vacuum Society, 12 (2003) 257.
16. M. Ohmukai, Y. Tsutsumi, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L292.