

n-type과 p-type 다공성 실리콘의 구조와 광학적 특성에 관한 연구

박현아 · 오재희 · 박동화* · 안화승* · 태원필 · 이종무†

인하대학교 공과대학 재료공학부

*인하대학교 공과대학 화학공학과

(2003년 8월 29일 접수)

The structure and optical properties of n-type and p-type porous silicon

Hyunah Park, Jae-Hee Oh, Dong-Wha Park*, Wha-Seung Ahn*
Weon-Pil Tai, and Chongmu Lee†*

Department of Materials Science and Engineering Inha University, Incheon 402-751, Korea

**Department of Chemical Engineering Inha University, Incheon 402-751, Korea*

(Received August 29, 2003)

요 약

n-type과 p-type 다공성 실리콘 (PS)의 구조에 따른 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. 먼저 화학적 에칭에 의하여 다공성 실리콘 시편을 준비했다. 이 시편의 미세구조의 특징을 주로 SEM, AFM, XRD 분석에 의하여 관찰하였으며 그들의 광학적 화학적 특성을 PL과 FTIR을 통해 측정하였다. n-type 다공성 실리콘의 상온 PL 파장은 p-type 다공성 실리콘이 남색 영역 (400-650 nm)임에 반해 500-650 nm로 이동함을 알 수 있었다. 또한 PS층 위에 ~40 nm 두께의 반투명한 Cu박막을 rf 스퍼터링법으로 증착하여 PS내의 pore를 Cu로 충전한 시편의 I-V 특성과 EL 특성을 관찰했다.

주제어 : 다공성 실리콘, SEM, AFM, XRD, PL, FTIR, 구리박막

Abstract

The structure and optical properties of n-type and p-type porous silicon (PS) prepared by the chemical etching in the light and the dark, respectively, are reported in this paper. Microstructural features of the samples are mainly investigated by SEM, AFM, XRDGI techniques. Also, their optical properties are investigated by photoluminescence (PL) and Fourier transform infrared absorption measurements. In the n-type PS, the room temperature photoluminescence is observed in a visible range from 500 nm to 650 nm in contrast to that in the blue region (400-650 nm) in p-type PS. Further, semi-transparent Cu films in thickness range of ~40 nm are deposited by rf-magnetron sputtering on PS to investigate the I-V characteristics of the samples.

Key Words : Porous silicon, SEM, AFM, XRD, PL, FTIR, Thin Cu film

† E-mail : cmlee@inha.ac.kr

1. 서 론

L. T. Canham [1]에 의해 다공성 실리콘 (Porous silicon : PS)에서 발광특성이 발견된 나노 단위의 기공으로 인해 Quantum Sponge로 알려져 있는 PS (Porous silicon)이 LED나 waveguide, field emitter, 광학 memory 같은 여러 광전자소자에의 응용을 위하여 널리 연구되고 있다. PS는 마이크로 전자공학, wafer 기술, 광전기 화학적 cell, gas sensor 등의 다양한 분야에서 응용 [2]이 시도되고 있다. 이러한 다공성 실리콘의 광학적 특성은 전기화학적 산화과정에서 전해액의 농도, 에칭 시간, 전류밀도 등과 같은 변수들을 조절함에 따라 크게 달라진다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. [3-6] 그러므로 PS를 이용한 소자의 특성은 위에 제시된 변수들에 의해 결정된다고 할 수 있다. n-type과 p-type 실리콘을 전해 에칭하여 얻은 PS층의 구조적 광학적 특성은 여러 면에서 일치하지 않는다. 이러한 차이의 명확한 이해는 PS를 이용한 소자 제조의 응용과정에 있어 반드시 성취해야 할 중요한 점이다. 본 연구에서 우리는 광의 조사의 유무를 제외한 같은 조건하에서 각각의 n-type, p-type 실리콘 기판상에 형성된 PS층의 구조적 광학적 특성조사에 초점을 맞추었다.

한편, PS층위에 금속을 증착하는 것은 Schottky 다이오드 구조에 응용하기 위하여 지금까지 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그러므로 PS의 pore를 채울 전극재료로 적합한 금속을 찾는 것은 EL 특성을 나타내는 실제 device 제조 [2,4]면에서 매우 중요하다. 실리콘을 기판으로 한 Cu metalization에 대한 최근 연구 결과에서 구리는 알루미늄과 비교하여 낮은 전기저항 ($\sim 1.72 \Omega$)과 높은 EM 내성을 가지는 장점이 있는 것으로 알려져 있다 [7]. Jeske [8]등은 PS층위에 구리를 전기 도금하여 효율적으로 pore를 채우고 결과적으로 정류작용을 일으키는 이종접합에 대한 연구결과를 발표하였으나 PL이나 EL특성은 나타나지 않았다. Yamani 등 [9]은 electroless plating에 의해 성장된 Cu 박막을 증착시킨 PS로부터 UV reflectance (3.3-6 eV) 같은 bulk의 회복에 대해 연구하였다. PS위에 금속을 증착시키는데 있어서 얇은 두께와 광학적 투명도를 동시에 얻어야 하는 문제점이 있다 [10]. 따라서 이 두 가지 특성을 적절하게

조절하는 것이 소자 구현의 관건이다. 게다가 본 연구자들은 Cu/PS 구조로부터 EL특성을 관찰한 결과가 있었다. 이 실험에서 본 저자들은 n-type과 p-type 각각의 Si 웨이퍼상의 PS층과 Cu/PS/p-type Si 다이오드 구조의 구조적 물리적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

PS층은 p형 boron이 도핑된 Si 웨이퍼 (저항 $\sim 30 \Omega$ -cm, 두께 $\sim 500 \mu\text{m}$)를 사용하여 불산 (48 wt%)과 에탄올 (99 wt%) 용액을 1:1로 섞어서 전해 에칭법으로 양극 산화하여 제작하였다. 또한 n형 (P doped) Si 웨이퍼 (저항 5-12 Ω -cm, 두께 $\sim 500 \mu\text{m}$)는 할로겐 램프 (50 W-12 V)를 사용하여 빛을 가해준 상태에서 같은 조건으로 제작하였다. 균일한 전기장을 걸어주기 위해 실리콘 뒷면에 rf-스퍼터링 방법으로 10분간 약 0.2 μm 두께로 증착하고 음접촉을 위해 450 $^{\circ}\text{C}$ 로 5분간 열처리 하였다 (p+ 층을 형성). 에칭되는 실리콘 표면과 백금 전극 사이의 거리는 $\sim 2.5 \text{ cm}$ 로 고정하였으며, 전류밀도는 50 mA/cm 2 , 에칭시간은 3분으로 하였다. 양극산화 후에 PS층에 낮은 표면장력과 화학적 반응을 최소화하기 위해 펜탄과 증류수 (저항; 18.5 M Ω)로 번갈아 여러 번 세척하였다. PS층의 cracking 현상 및 벗겨짐 현상을 막기 위하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 hot plate에서 건조시켰으며, 이 때 PS층의 porosity는 $\sim 75\%$ 로 나타났다. 스퍼터용 Cu (순도; 99.9%) 타겟을 사용하여 불활성기체인 아르곤가스 (30 sccm) 분위기에서 300 W의 일정한 전압을 인가하고 0.05 torr의 공정압력에서 rf-스퍼터링법으로 Cu 박막을 증착하였다. 증착하는 동안 보다 균일한 두께를 얻기 위해 기판을 3 rpm의 속도로 회전시켰다. 스퍼터링 시간은 40 nm의 일정한 두께를 얻기 위해 30 초로 고정시켰다. PS층과 Cu 박막의 미세구조를 살펴보기 위하여 SEM (scanning electron microscopy; Hitachi S 4200) 분석을 실시하였고, surface profile을 알아보기 위하여 AFM (atomic force microscopy; Topometrix-Accurex II) 분석을 행하였다. 또한 XRD (Thin Film X-ray Diffraction; Rigaku; 2500PC)를 통하여 Cu 박막의 결정성을 알아보았으며, Cu 박막의 두께는 주로 Dektak-3로 측정하였다. 코닝유리 위에 증착된 Cu에 광투과도는 spectrophotometer (Cary 500)로 측

정하였다. PS의 PL (Photoluminescence) 특성을 관찰하기 위해 엑손 램프를 광원 (방출파장; ~300 nm)으로 하는 PL 측정장비 (Shimadzu RF-5301PC)를 이용하였다. PS층과 Cu/PS내의 결합구조를 관찰하기 위하여 FTIR (Fourier Transform Infra Red, Nicolet : Impact 410) 흡수 스펙트라를 사용하였다. Cu/PS 이종접합의 I-V 특성곡선은 electrometer (Kiethley 6517A)를 사용하여 측정하였고, 이 이종접합에 대한 EL 특성은 Silicon photodiode (Hamamatsu Photonocs K.K)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

다공성 실리콘의 구조적 광학적 특성에 대한 재현성은 PS와 관련된 소자구현을 위해서 필요한 기본적 과제이다. 이 연구에서 우리는 이러한 재현성을 위해 PS 준비에 있어 최적의 실험변수를 찾았으

며, 이러한 변수로 실험한 n-type과 p-type 실리콘 웨이퍼 (각각을 n-PS, p-PS라 명명함)에 형성된 PS층의 기공도는 약 3분간 에칭 하였을 때 각각 약 60%와 75%로 나타났다.

PS는 전기화학적 변수, 도판물질 및 저항에 따라 다양하게 제작될 수 있다 [2]. IUPAC정의에 따라 mesoporous (2-50nm) 및 nanoporous (< 2nm) 범위에 해당되는데, SEM 분석은 나노 단위에서는 해상도 (resolution)가 뛰어나지 않음을 감안할 때 정확한 기공의 크기는 알 수 없었다. Fig. 1의 (a)-(c)에서 SEM의 단면 촬영결과 PS층의 두께는 ~3 μm 정도였는데, PS층의 두께가 이 이상이 될 경우 저항이 매우 증가하게 되어 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다 [11]. 본 실험에서는 Cu를 증착하기 전 PS층 두께를 중간범위 정도인 ~3 μm로 결정하였다.

Fig. 2의 AFM 사진은 n-type 실리콘 표면을 에칭하여 형성한 PS층의 사진으로 거친 표면 구조와 수

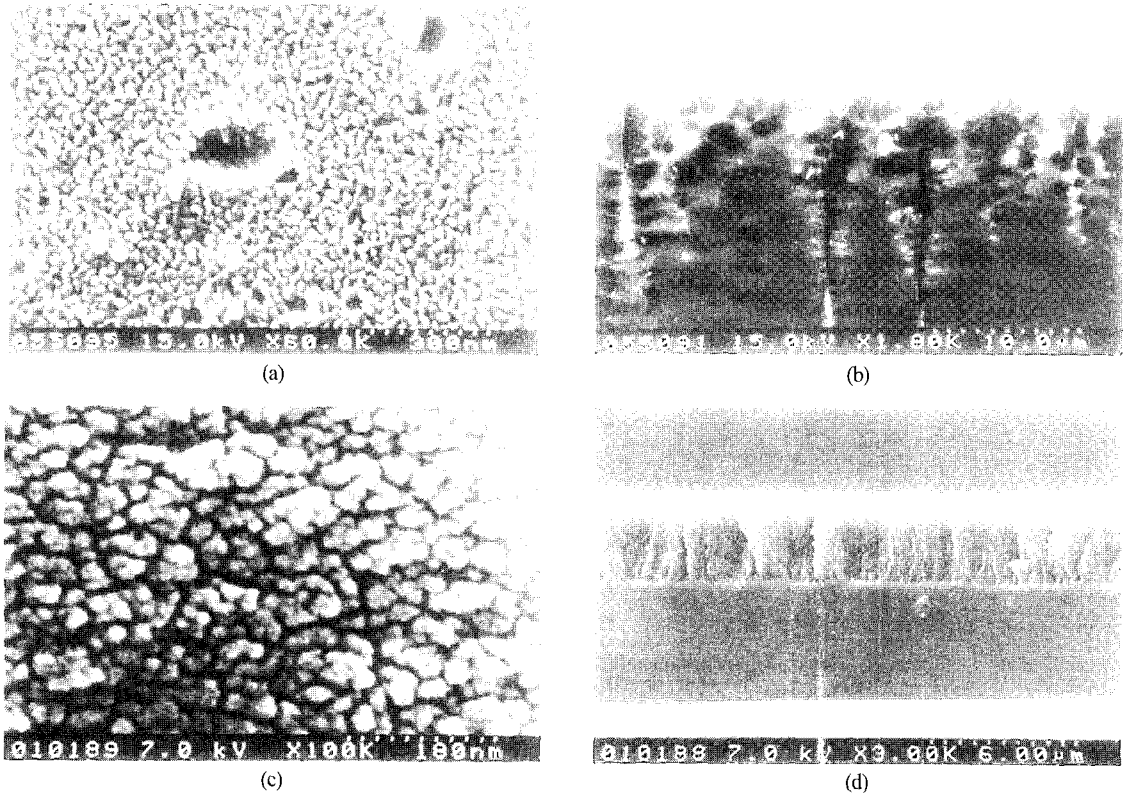


Fig. 1. Scanning Electron Micrographs of the porous silicon (PS) layer on n-type Si (a) Plan-view and (b) Cross-sectional view and on p-type Si (c) Plan-view and (d) Cross-sectional view.

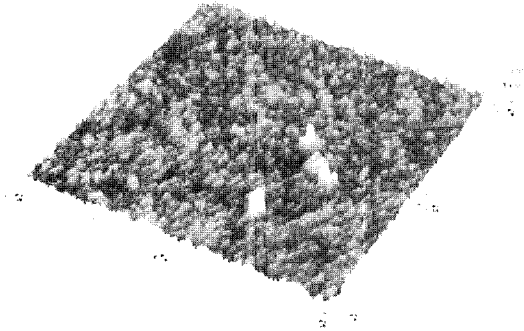


Fig. 2. AFM of PS layer on n-type Si (n-PS)

많은 나노 사이즈의 기공을 볼 수 있다. 스캐닝 거리는 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 이며 RMS roughness 값은 $\sim 2.86\ \text{nm}$ 이다. 이 값은 다른 다공성 실리콘의 연구 [2]에 나타난 결과에 비해 비교적 낮게 나타났다. p-type 실리콘을 에칭하여 형성한 PS층은 상당히 큰 roughness 결과로 인해 AFM 결과는 제대로 분석할 수 없었다.

XRDGI는 전자현미경보다는 부정확하긴 하지만 PS의 결정성을 측정할 수 있는 편리한 방법이다. Fig. 3의 XRD 분석한 결과 p-PS는 결정배향성이 (311) 방향이며 55.36° 의 broad 피크가 나타났다. FWHM은 약 2.784° 로 큰 수치이며 이는 실리콘의 나노 결정성의 구조적 결함과 나노 단위의 미세한 기공의 존재 때문이 아닌가 추정된다. 나노 단위에서 적용할 수 있을지 의문이지만 XRD 피크 폭으로부터 결정립 미세효과를 Scherrer equation을 이용하여 추론해 본 결과, 결정립 크기는 $\sim 1.68\ \text{nm}$ 였다. PS층에 나노 단위 기공이 상당수 존재한다면 그것은 PS의 격자 팽창 [12]을 초래하고 후에 증착되는

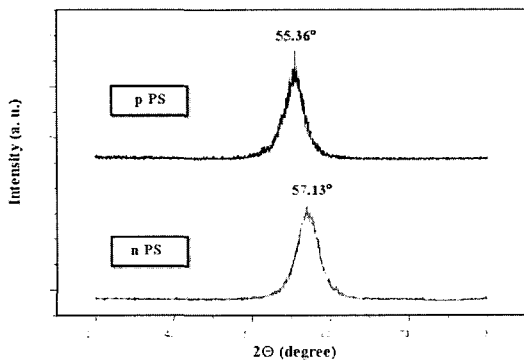


Fig. 3. XRDGI of PS layer on n-type Si and p-type Si (p-PS).

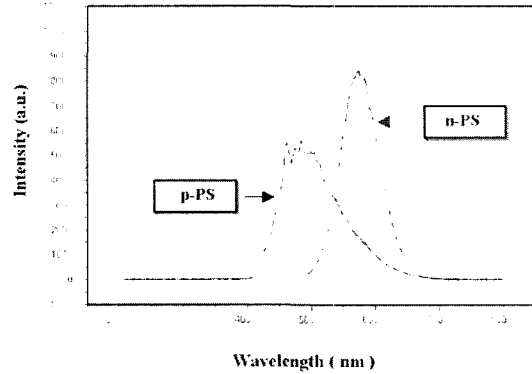


Fig. 4. PL spectra of the as-prepared PS layer for n-type Si (n-PS) and p-type Si (p-PS).

막의 stress를 줄일 수 있다. n-type 실리콘 웨이퍼 위에 PS 층의 XRD 형태는 p-type과 유사하게 (311) 배향으로 주 피크가 57.13° 에서 나타났다. 반가폭은 p-PS와 비교해서 3.213° 로 더 크게 나타났으며 이는 나노 단위의 결정립이 형성되었음을 보여준다.

Fig. 4는 두 종류의 다른 실리콘 기판상의 PS 표면에 대한 스펙트럼이다. p-type Si의 PS는 blue green 영역인 $2.50\ \text{eV}$ ($492\ \text{nm}$)에서 넓은 폭을 갖는 피크가 관찰되었다. $90\ \text{nm}$ 에 이르는 큰 반가폭 (FWHM)은 나노 단위의 기공과 wire의 불균일한 분포와 연관되어 있으며 표면의 복합적인 성질과도 관련된다. PL 피크가 넓은 분포의 영역에서 나타나는 것은 Gaussian과 Lorentzian의 fitting에서 각각 나타난 결과이다. 또한 n-type 실리콘의 PS층은 적색 가시광 파장 영역 이동 (red shift)이 관찰되며 $580\ \text{nm}$ ($2.127\ \text{eV}$)에서 피크가 나타났다.

n-type과 p-type 실리콘 기판상에서의 PS층의 FTIR spectra 분석으로 다양한 화학적 결합을 파악할 수 있다. Fig. 5는 p-type 실리콘의 PS에 대한 FTIR 결과로 에칭 후 15분 안에 얻은 데이터이며 각각 다른 강도를 가지는 5개의 피크를 얻었다. $626.7\ \text{cm}^{-1}$ 의 피크는 강한 피크를 보이며 $\text{Si}_3\text{-SiH}$ 된 영역에서 SiH 결합을 제시하며 주피크 좌편에 약한 강도를 갖는 $665\ \text{cm}^{-1}$ 영역의 피크는 SiH wagging의 현상에 의해 나타난다. $908.59\ \text{cm}^{-1}$ 영역에서의 작은 피크는 SiH Scissor mode와 연관 있다.

가장 두드러지는 peak인 $2111.67\ \text{cm}^{-1}$ 는 SiH stretching $\text{Si}_2\text{H-SiH}$ 와 연관된 영역이다. $2090.15\ \text{cm}^{-1}$ 는 SiH stretching $\text{Si}_3\text{H-SiH}$ 된 영역이다. PS층의 내부표면은

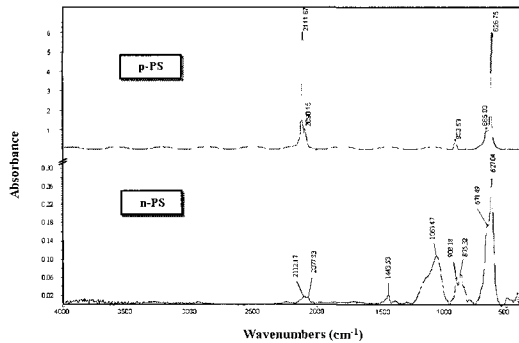


Fig. 5. FTIR spectra of PS layer on n-type Si (n-PS) and p-type Si (p-PS).

기공의 생성 때문에 매우 넓은데, 실험에 사용된 시편의 경우 $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [13]만큼 크게 나타났다. 세 가지 주요 표면 불순물 중에 수소의 존재는 PL의 강도에 깊은 영향을 준다는 사실을 알 수 있다. 불순물의 경우 FTIR의 파장 범위에서 감지할 수 없었으며, 또한 $1056\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 broad한 peak는 산소 결합물, 특히 O-SiO와 C-SiO결합의 SiO stretching과 관계가 있다 [2].

n-type 실리콘위에 성장한 PS층의 FTIR spectra는 1063.47 cm^{-1} 과 1443.53 cm^{-1} 영역에서 주요 피크가 더 나타나며 627.04 cm^{-1} 에서의 강한 peak는 $\text{Si}_3\text{-SiH}$ 에서 SiH bending 존재를 말해준다. 671.49 cm^{-1} 영역에서의 작은 강도를 가지는 피크는 SiH wagging에 의한 것이다. 875.32 cm^{-1} 와 908.59 cm^{-1} 의 두 개의 작은 강도를 가지는 피크는 각각 SiH_2 wagging과 scissor mode와 연관되어 있다. 1063.47 cm^{-1} 영역에서의 피크는 O-SiO와 C-SiO결합의 SiO stretching과 관계가 있으며, 1443.53 cm^{-1} 영역에 피크는 CH_3 비대칭 형성 때문이다. 2112.17 cm^{-1} 에서의 피크는 SiH stretching $\text{Si}_2\text{H-SiH}$ 과 연관된 것이며 2077.83 cm^{-1} 의 작은 피크는 SiH stretching $\text{Si}_3\text{H-SiH}$ 와 연관된 것이다. 이 두 영역에 수소와 관련된 피크들은 p-PS에 결과와 비교하면 상대적으로 약간 더 감소되어 나타남을 알 수 있다 [14].

Fig. 6은 Cu/ p-PS junction의 전류-전압 특성을 보이고 있다. 정류현상의 결과 구리박막과 PS층 사이의 접합에서 Schottky 장벽의 형성이 일정하게 나타난다. 다이오드 ideality factor는 2.77이며 barrier 높이는 0.678 eV 임을 알았다. 이 값은 Schottky형 금속/PS

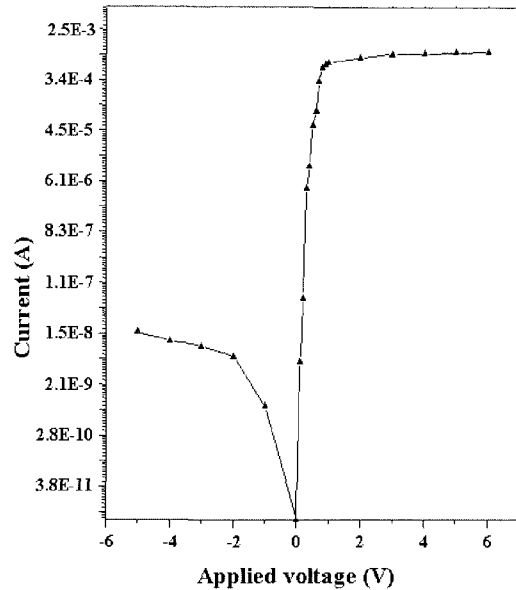


Fig. 6. I-V characteristics of the PS/Cu diode.

접합에 대해 이미 보고된 결과와 일치한다 [8,15-16].

Fig. 7은 Cu/PS 접합으로부터 얻은 Luminescence-Voltage (L-V) 곡선으로 시료에서 발광된 빛을 분광기를 거치지 않고 바로 광다이오드 검출기를 통해 얻었으며 [17-19], 그 결과, 5V에서 $1.0 \times 10^{-5} \text{ A}$ 정도의 작은 전류가 흘렀다. 이처럼 EL특성이 낮게 나타나는 결과 [19]에 대한 원인은 적은 양의 캐리어 주입에 의한 PS층에서의 큰 저항과 높은 다공성 (~75%)으로 인한 낮은 양자효율, 또한 Cu 박막의 낮은 광투과율과 높은 면저항 등이 요인으로 생각되어진다.

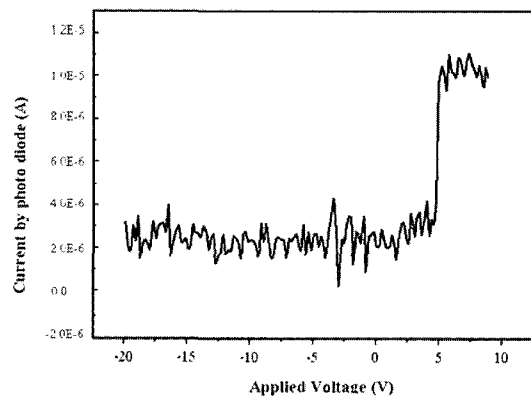


Fig. 7. EL-photodiode current vs. applied voltage on the PS/Cu diode.

아직 접합구조에 기초한 PS로부터의 EL 특성의 원인에 대해서는 확실히 이해되지 않고 있다[15, 20-21]. 그러므로 PS/Cu 다이오드 제조에 관한 최적 조건은 EL에 관계된 성능의 향상을 위해서 필수적이다. PS를 이용하여 제작한 device의 작동 메커니즘은 현재 여전히 논쟁의 대상이지만 Si 광전자 기술을 증진시키는 다이오드 구조의 실용 가능성은 의심할 여지가 없다고 하겠다.

4. 결 론

n형 실리콘은 광의 조사가 있어야만 분해반응이 일어나므로 빛을 가하면서, p형 실리콘은 광의 조사 없이 3분 동안 55 mA/cm²의 전류밀도로 제작하였다. SEM과 AFM으로 관찰한 PS층의 표면은 나노 단위의 기공들로 형성되어짐을 알 수 있었다. XRD 분석결과 n-PS와 p-PS 각각은 (311) 방향으로 우선 배향 되었으며 나노 결정립의 크기 또한 유사하였다. PL 특성은 일반적으로 반가폭이 큰 넓은 피크를 보이며, p-PS의 경우 PL 피크는 492 nm의 blue-green 영역이며 n-PS는 580 nm로 더 높은 파장대로 shift 하였다. FTIR 분석결과 n-PS와 p-PS 시편 모두 수소와 관련된 피크는 보이지만 산소에 대한 결합과 관련된 피크는 n-PS에서만 관찰되어졌다. Cu/p-PS 접합구조는 ideality factor가 2.77이고 barrier의 높이가 0.678 eV인 Schottky 유형의 다이오드 특성을 보였다. 또한 PS의 다이오드 제조의 적용가능성을 높여 주는 EL 특성을 발견할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 한국학술진흥 재단의 지원(과제번호 : KRF-2001-005-E00008)에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

Reference

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, Surf. Sci. Reports **38**, 1 (2000).
- [3] D. Brumhead, L. T. Canham, D. M. Seekings, and P. J. Tufton, Electrochimica Acta **38**, 191 (1993).
- [4] F. Ronkel and J. W. Schultze, J. Porous Mater. **7**, 11 (2000).
- [5] A. Pascual, J. F. Fernandez, and C. R. Sanchez, J. Appl. Phys. **92**, 866 (2002).
- [6] A. Pascual, J. F. Fernandez, C. R. Sanchez, S. Manotas, and F. Agullo-Rueda, J. Porous Materials **9**, 57 (2002).
- [7] J. R. Shi, S. P. Lau, Z. Sun, X. Shi, B. K. Tay, and H. S. Tan, Surf. And Coatings Tech. **138**, 250 (2001).
- [8] M. Jeske, J. W. Schultze, M. Thonissen, and H. Munder, Thin Solid Films **255**, 63 (1995).
- [9] Z. Yamani, A. Alaql, J. Therrien, O. Nayfeh, and M. Nayfeh, Appl. Phys. Lett. **74**, 3483 (1999).
- [10] L. Seals, J. L. Gole, L. A. Tse, and P. J. Hesketh, J. Appl. Phys. **91**, 2519 (2002).
- [11] J. Kocka, A. Fejfar, and I. Pelant, Phys. Stat. Solidi B **190**, 27 (1995).
- [12] TK. Barla, G. Bomchil, R. Herino, J. C. Pfister, and J. Baruchel, J. Cryst. Growth **68**, 721 (1984).
- [13] A. Halimaoui, in: L. T. Canham(ed), *Properties of Porous Silicon, IEE INSPEC*, (The Institution of Electrical Engineers, London, 1997), 12.
- [14] D. Kwon, S. Ghosh, and C. Lee, Materials Science and Engineering B **113**, 1 (2003).
- [15] S. Lazarouk, V. Bondarenko, S. La Monica, G. Maiello, G. Masini, P. Pershukovich, and A. Ferrari, Thin Solid Films **276**, 296 (1996).
- [16] V. Jasutis, I. Simkiene, and A. Krotkus, Appl. Phys. Lett. **67**, 1259 (1995).
- [17] C. H. Lee, G. W. Kang, J. W. Jeon, W. J. Song, and C. Seoul, Thin Solid Films **363**, 306 (2000).
- [18] S.-H. Ahn, M.-Z. Czae, E.-R. Kim, and H. Lee, Macromolecules **34**, 2522 (2002).
- [19] N. Lalic and J. Linnros, Thin Solid Films **297**, 277 (1997).
- [20] M. Balucani, V. Bondarenko, L. Franchina, G. Lamedica, V. A. Yakovtseva, and A. Ferrari, Appl. Phys. Lett. **74**, 1960 (1999).
- [21] K. Ueno and N. Koshida, Appl. Phys. Lett. **74**, 93 (1999).