Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 5, pp. 608~616, 1995.

# 다공성 실리콘의 발광에 관한 연구

김 석 · 최두진 · 윤영수* · 양두영** · 김우식**
연세대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원 세라믹스부
**LG 반도체
(1995년 1월 11일 접수)

# A Study on the Photoluminescence of Porous Si

**Seok Kim, Doo-Jin Choi, Young-Soo Yoon*,**
**Doo-Young Yang** and Woo-Shik Kim****
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University
*Devision of Ceramics, Korean Institute of Science and Technology
**LG Semiconductor Co. LTD.
(Received January 11, 1995)

## 요 약

양극반응의 조건을 달리하여 다공성 실리콘을 제작하고 Photoluminescence(PL)을 측정하였다. 또한 자연산화와 열산화에 의해 다공성층을 산화시키고 역시 PL을 측정하였다. 양극반응 시의 전류밀도가 증가할수록, 산화가 많이 진행될수록 PL 최대 강도의 파장이 단파장 쪽으로 이동되었다. 이때, FTIR로 분석한 표면 화합물(Si-$H_2$, Si-H)과 PL 양상과의 연관성이 나타나지 않는 것으로 보아 다공성 실리콘의 발광 기구는 표면 화합물 효과보다는 양자구속 효과에 의한 것이라 여겨진다.

## ABSTRACT

Porous silicon (PS) was prepared under different anodization conditions and the photoluminescence (PL) was measured. In addition PL of the naturally and thermally oxidized PS was measured. It was found that the PL peak was shifted to shorter wavelength as the anodization current density and the extent of the oxidation increased. The absence of correlation between the PL behavior and the surface hydrogen species (Si-$H_2$, Si-H) implies that the mechanism of PL of PS is not likely related to the surface hydrogen species effect but to the quantum confinement effect.

***Key words**: Anodization, Porous silicon, Photoluminescence, Quantum confinement effect*

## I. 서 론

실리콘은 전자산업 분야에서 널리 사용되는 물질이긴 하지만 광전분야에서는 GaAs나 InP 같은 III-V 족 화합물이 주종을 이루고 있다. 그 이유는 GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe 등의 반도체들이 직접천이형(direct transition)인 반면에 Si은 Ge과 마찬가지로 간접천이형(indirect transition)[1]으로서 효율적인 발광이 어려운 물질이기 때문이다. 과거 10여년 전부터 이러한 실리콘을 근간으로 하는 발광소자의 구현을 위해, zone folding에 의해 의사직접천이(pseudodirect transition) 특성을 갖게 되는 $Si_{1-x}Ge_x$ ordered superlattice structure가 연구되기도 했었지만[2,3] 상온에서 이 $Si_{1-x}Ge_x$ 구조의 양자 효율이 매우 낮아 실제 발광소자에 적용되기에는 문제가 있었다. 그래서 Si의 발광효율을 높이기 위해, defect나 defect-impurity complexes를 이용해 carrier의 recombination centers를 형성시킨다든지[4] $\alpha$-$Si_xC_{1-x}$($E_g$~2.65 eV)[5], $\alpha$-$SiO_2$ : H($E_g$~5 eV)[6], $\alpha$-$SiH_x$[7] 등의 wide band-gap 실리콘 화합물을 사용하여 발광을 가시광 영역까지 확대하고자 하는 노력이 있어 왔지만 제조상의 어려움과 구조적 불안정성, 그리고 여전히 상온에서의 낮은 양자효율 때문에 난관에

부딪치고 있었다. 그러다가 최근에 단순히 전기화학적인 방법으로 얻어질 수 있는 다공성 실리콘으로부터, 상온에서도 그 강도(integrated intensity)가 AlGaAs/GaAs multi-quantum wells 구조의 PL 강도와 비교될 만큼의[8] 고효율의 가시광 발광 현상이 발견되면서[9] 실리콘 발광소자의 개발 가능성이 보이기 시작했으며, 또 한편으로는 실리콘의 band-gap이 1.1 eV로서 원래 가시광 영역이 아니라는 점에서 물리학적으로도 다공성 실리콘에 많은 관심이 집중되고 있는 상황이다.

다공성 실리콘은 이미 30여년 전에 Uhlir[10]가 전기화학적인 방법으로 제작할 수 있음을 보고한 것이다. 즉, 불산 용액을 전해질로 하고 단결정 실리콘을 양극으로 하여 일정한 전류나 전압을 인가하는 양극반응(anodization)을 일으키면, 불산 용액과 닿아 있는 실리콘 표면에 수십~수백 Å 크기의 미세기공이 생성, 확장되어 다공성 구조가 형성되는 것이다. 이때 기공의 형태나 다공성층의 구조는 인가하는 전류밀도, 불산 용액의 농도, 실리콘 기판의 결정 방향, doping type과 농도 정도 등의 제작 조건에 따라 다양하다[13]. 이렇게 형성된 다공질층은 비표면적 증가에 의해 매우 큰 reactivity를 갖게 되는데, 이를 이용해 전자산업분야에서 SOI나 FIPOS에의 응용에 연구가 많이 진행되어 왔고[11], micromachining 분야에서 sacrificial layer로서 그 사용 가능성이 연구되기도 했었다[12].

아직까지 정확한 다공질층 형성 기구는 밝혀지고 있지 않지만, 주로 Beale model[13-15], diffusion-limited model[16,17], quantum model[18,19]이 제시되고 있다. 이러한 모델들에 의하면 기공이 확장될 때, depletion region (Beale model) 형성이나 etching 되지 않고 남아 있는 20~50 Å 크기의 실리콘에서의 양자구속 효과(quantum model)에 의해 기공의 옆면에서는 etching이 어느 한계 이상 진행되지 않고, 기공의 끝부분으로만 etching이 진행되어 남아 있는 실리콘은 columnar 형태의 세선 구조를 갖게 된다고 제시하고 있다.

이러한 다공성 실리콘에서의 발광 현상에 대한 정확한 기구도 아직 규명되고 있지 못한 채 여러 가지 기구가 제안되고 있는데, 크게 다음의 두 가지, 처음에 Canham[9]이 제시했던 양자구속 효과와, amorphous 실리콘에서 표면에 흡착된 수소가 band-gap을 증가시키고 발광에 기여한다는 사실에[20] 연관되어 주장되고 있는 실리콘-수소의 화합물 효과로 집약되고 있다[21-23].

본 연구에서는 여러 가지 제작 조건으로 다공성 실리콘을 제작하고 photoluminescence(PL)를 측정하여 그 발광 기구를 밝히고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 양극반응에 의한 다공성 실리콘의 제작 및 분석

Fig. 1은 다공성 실리콘을 제작하기 위한 electrochemical cell의 회로도이다. 전해질로서 DI water와 반도체용 고순도 불산 용액을 섞은 25%(volume percent) 불산 용액을 사용하였고, 백금을 음극으로, 그리고 (100) p-type, 5~30 Ωcm 비저항의 실리콘 wafer를 양극으로 하여 dc power supply로 일정한 전류를 인가하는 정전류 인가 방식으로 다공성층을 제작하였다. 다공성층은 불산 용액과 닿아 있는 실리콘 표면에 수~수 십 μm의 두께로 형성된다. 이때 실리콘 wafer의 뒷면에는 Ohmic-contact을 만들기 위해 Al을 sputtering으로 5000 Å 증착시키고 열처리(420℃, 30분, $N_2$ 분위기)하여 사용하였다.

실험은 두 종류의 실험을 하였는데, 우선, 1분간의 양극반응시간, 25% HF 농도 등 다른 조건들은 일정하게 하고 전류밀도 만을 30, 50, 70, 100 mA/cm²으로 다르게 하여 다공성 실리콘을 제작하였고, 다음 전류밀도를 50 mA/cm²으로 일정하게 하고 양극반응 시간을 1분, 1분 30초, 2분으로 하여 다공성 실리콘을 제작하고 DI-water rinse를 한 후에 laser(λ : 514.536 nm)로 조사하여 PL을 측정하고 FTIR(Mattson Instruments 2020 Galaxy Series) 분석을 하였다.

### 2.2. 다공성층의 산화 실험

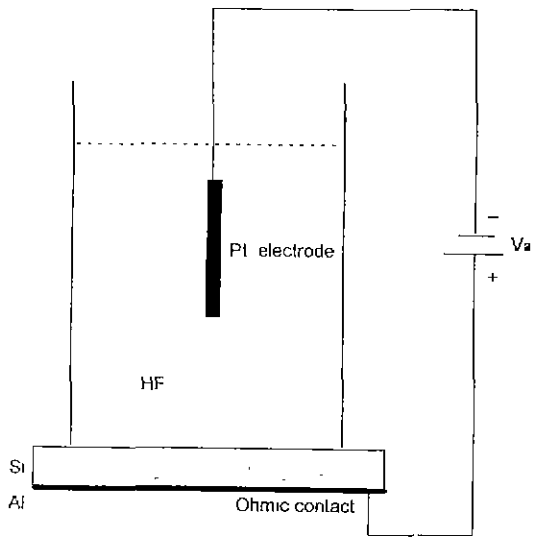


**Fig. 1.** A schematic diagram of the anodization circuit.

**Table 1.** Experimental Procedures of Natural Oxidization. Porous Silicons were Etched in 5% HF Once, Twice, 4, and 6 Times During 394-hour-air-exposure, Respectively.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| sample # 1 | | | | | | | | | | ■ |
| sample # 2 | | ■ | | | | | | | | ■ |
| sample # 3 | | ■ | | ■ | | | | ■ | | ■ |
| sample # 4 | | ■ | | ■ | | ■ | | ■ | ■ | ■ |
| time (hrs) | 0 | 65 | 100 | 118 | 200 | 232 | 300 | 308 | 358 | 394 |
| (■: 5% HF etching) | | | | | | | | | | |

산화 실험은 열산화와 자연산화막을 이용하는 두 가지 실험을 하였다. 본 실험을 위해 25% HF 용액에서 50 mA/cm², 1분간의 조건으로 다공성 실리콘을 제작하고 동일 시편을 4조각으로 잘라 4개의 시편을 준비하였다. 다공질층이 고온에서 구조가 파괴되거나 sintering 되어 구조적 변화가 생기는 것을 방지하기 위해, 이 중 세개의 시편을 350℃ 에서 1시간 30분 동안의 *pre-oxidation process*[24]를 거친 후에 750℃ 에서 각각 1, 2, 3분 동안 dry $O_2$를 흘리면서 산화시켰다. 산화시킨 후에는 5% HF로 산화막을 1분간 *etching* 시키고 DI *water rinse*를 한 후에 PL을 측정하였다.

또, 다공성층은 reactivity가 커서 공기 중에서도 자연산화막이 쉽게 형성되므로 자연산화막에 의한 미세구조 제어를 기대하고 실험을 하였다. 역시 50 mA/cm², 1분간의 조건으로 양극반응시켜 다공성 실리콘을 제작하고 4조각으로 자른 후에 일정 시간 공기 중에 방치하여 자연산화막이 형성되도록 했다. 4개의 시편을 394시간 동안 공기 중에 방치하는 중에, Table 1에 나타난 바와 같이 각각 총 1, 2, 4, 6회의 5% HF etching을 수행하여 산화막을 제거하고 다시 자연산화막이 형성되도록 공기 중에 방치하는 과정을 반복하였다. 394시간 경과 후 마지막 5% HF etching과 water rinse를 한 후에 PL, FTIR 측정을 하였다. 산화막의 형성 속도는 긴 시간이 경과하면 parabolic rate를 따르게 되므로 위와 같은 실험에서 여러 번 HF로 산화막을 etching 시킨 시편일 수록 여러 번의 산화에 의해 실리콘 column 폭의 감소가 더 클 것으로 예상할 수 있다.

### 2.3. TEM에 의한 구조 분석

TEM 분석을 위하여 100 mA/cm², 2분간의 제작 조건으로 다공성 실리콘을 제작하고 diamond scriber로 다공성층을 긁어 내어 알코올에 분산시키는 scraping technique으로 TEM 분석용 시편을 준비하였다. 이 경우에는 다공성층에서 실리콘 미세 결정들(crystallites)의 위치를 알 수는 없지만 mechanical *polishing*을 하고 ion *milling*을 하여 시편을 준비하는 경우에는 표면이 30~50 Å 정도 bombard 되는 문제점이 있다. 이러한 damage에 의해 구조에 변화가 생기는 것을 방지하고 *diffraction* pattern을 조사하여 다공성층의 결정성을 알아보는 것이 본 TEM 분석의 목적이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 양극반응에 의한 다공성 실리콘의 제작 및 분석

Fig. 2는 다른 조건들은 일정하게 하고 전류밀도만을 다르게 하여 제작한 다공성 실리콘의 PL spectra이다. 본 결과는 AlGaAs/GaAs MQW(multi-quantum well)이나 GaAs에서 일반적으로 나타나는 sharp 한 PL[8]과는 다르게, broad 한 peak가 나타나는 것이 특징이다. 전류밀도가 30 mA/cm²인 경우에는 PL이 거의 나타나지 않다가, 70 mA/cm² 경우에 최대 강도를 나타내고 있고, 최대 강도의 파장은 6750 Å에서 7100 Å으로 적색의 가시광 영역이다. 에너지로 계산하면 1.75 eV에서 1.84 eV로서 실리콘의 원래 energy-gap보다 크다.

전류밀도가 증가하면서 최대 강도의 파장이 단파장 즉, 고에너지 쪽으로 이동되는데, 이는 etching이 더 많이 되면서 실리콘 column의 크기가 더 작아지고 이에 따라 양자구속 효과에 의한 에너지 증가가 더 크기 때문이라고 생각할 수 있다. 100 mA/cm²에서 강도가 감소하는 것은, 전류밀도가 과잉 공급되면 양자구속 효과를 일으킬 수 있을 만큼 작은 크기의 실리콘 column으로도 hole이 공급되어 etching이 진행되면서 많은 미세 column 들이 파괴되었기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 3은 화학종을 분석하기 위해 FTIR 분석을 한 결과이다. (a)는 Fig. 2에서 50 mA/cm²의 전류밀도로 제작한 시편의 FTIR이고 (b)는 PL이 거의 나타나지 않은 30 mA/cm²의 시편이다. 실제로 PL과 FTIR을 측정한 것은 시편을 제작하고 약 4개월의 시간이 지난 뒤여서 다공성

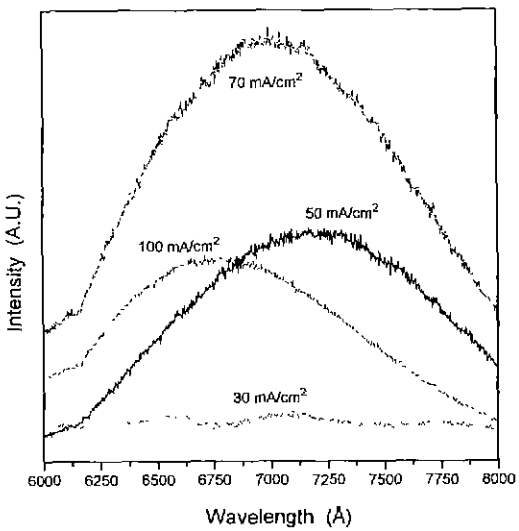


**Fig. 2.** Photoluminescence (PL) spectra of porous silicon prepared in the condition of the different current densities and constant anodizing time, 1 min.

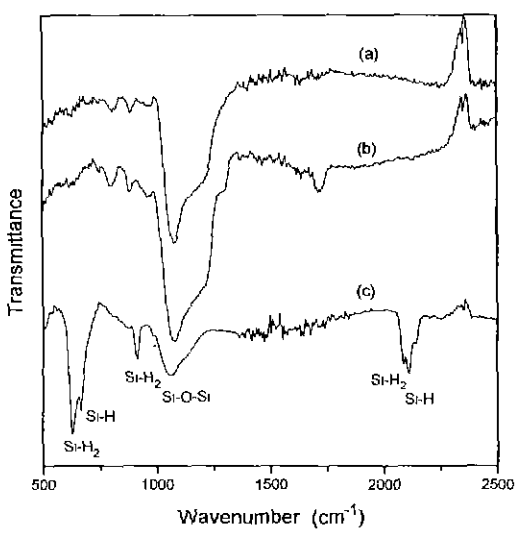


**Fig. 3.** FTIR spectra of porous silicon prepared in the condition of (a) 50 mA/cm², 1 min, (b) 30 mA/cm², 1 min, and (c) 50 mA/cm², 1 min (as-freshly-prepared).

실리콘에 자연산화가 많이 진행되었을 것으로 생각되고 실제, Fig. 3에서 보면 1100 $cm^{-1}$의 Si-O-Si peak와 1170 $cm^{-1}$의 surface oxide peak[22]가 크게 나타난 것이 보인다. Canham[30]이 SIMS 분석을 통하여 보고한 바에

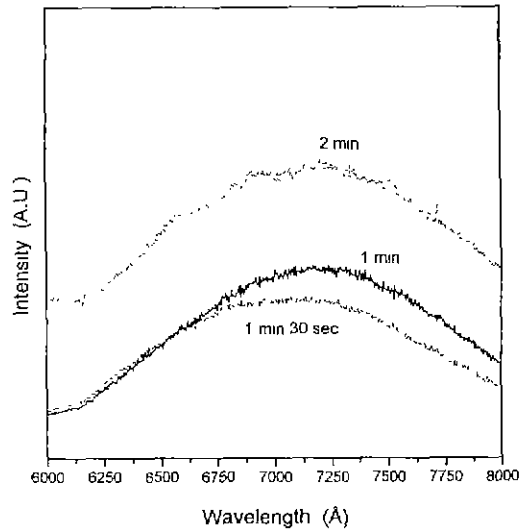


**Fig. 4.** PL spectra of porous silicon prepared in the condition of the different anodizing time and constant current density, 50 mA/cm².

의하면 다공성층의 수소는 다공성 실리콘을 제작하고 15분 이후에 약 $3.3\times10^{21}$ atoms/cm $^3$에서부터 10주 경과 후에는 약 $6.0\times10^{21}$ atoms/$cm^{-3}$으로 커다란 변화가 없는데 비해, 산소는 15분 후일 때 약 $2.0\times10^{20}$ atoms/$cm^{-3}$에서 10주 후에 약 $4.8\times10^{21}$ atoms/cm $^3$으로 급격히 증가하는 것에 비추어, 본 실험에서와 같이 약 4개월 만큼의 시간이 경과되면 산소량이 수소량보다 커질 것으로 유추되고 이는 Fig. 3에서도 상대적으로 수소 peak가 거의 나타나지 않는 것으로 확인할 수 있다. 한편, (c)는 시편을 제작하고 2시간 이내에 측정한 결과인데, 이 때에는 622 $cm^{-1}$에 $Si-H_2$ deformation mode, 664 cm $^{-1}$에 Si-H deformation mode, 908 cm $^{-1}$에 $Si-H_2$ scissor mode, 2089 $cm^{-1}$에 $Si-H_2$, 2115 $cm^{-1}$에 Si-H peak[22] 등의 수소 peak가 나타나고 있고, 1100 $cm^{-1}$와 1170 cm $^{-1}$의 산소 peak는 수소 peak보다 작게 나타나고 있다. 본 실험에서 PL 강도와 최대 강도의 파장이 차이가 나는 (a), (b) 두 시편의 화학종에 큰 차이가 나타나지 않고 있다(Fig. 2와 3).

Fig. 4를 보면 전류밀도를 50 mA/cm²으로 일정하게 하고 양극반응 시간을 다르게 한 경우에는 최대 강도의 파장이 크게 차이가 나지 않는데, PL의 파장을 결정하는 것이 실리콘 column의 폭에 의한 양자구속 효과로부터의 에너지 증가라고 생각하면, 일정한 전류밀도에서 실리콘 column의 크기는 어느 한도 이상으로는 더 감소하지 않고 hole이 공급될 수 있는 기공의 끝부분에서만 et-

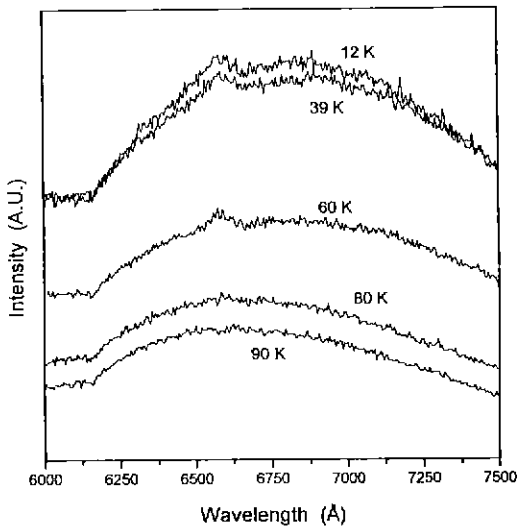


**Fig. 5.** PL spectra of porous silicon prepared in the condition of 50 mA/cm², 1 min as a function of temperature.

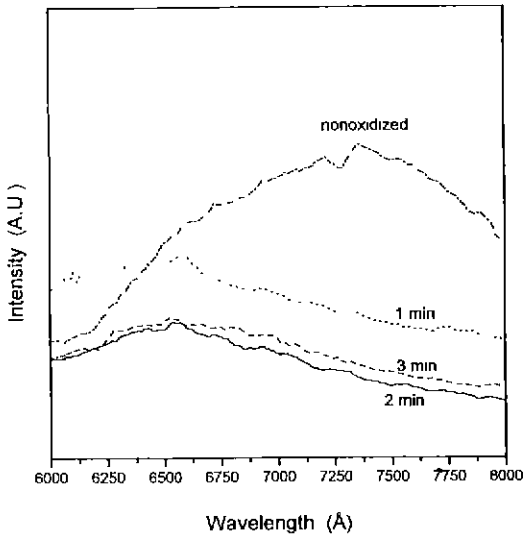


**Fig. 6.** PL spectra of the as-prepared porous silicon and thermally oxidized porous silicon at 750℃ during 1, 2, and 3 min, respectively.

ching이 진행되어 다공성층의 깊이만 깊어지기 때문인[16] 것으로 여겨진다.

지금까지의 PL spectra는 모두 상온에서 측정한 것이고 Fig. 5는 50 mA/cm², 1분간의 조건으로 제작한 다공성 실리콘의 PL를 온도를 내리면서 측정한 결과이다. 온도가 높을 경우 phonon scattering에 의해 carrier의 recombination 확률이 떨어져 PL 강도가 현저히 작게 나타나게 되는데 다공성 실리콘은 상온에서도 상당한 강도를 나타내고 있다는 것이 특징이다[8,9]. Fig. 5에서 온도가 내려갈수록 강도가 증가되는 것은 앞서 말한 바와 같이 phonon scattering의 감소에 기인되는 것으로 생각된다. 또한, 39 K까지는 일정한 간격으로 PL 강도가 증가하다가 39 K와 12 K에서는 거의 동일한 것이 보이는데, 이는 39 K 부근 및 그 이하에서는 거의 phonon scattering의 영향이 감소되는 frozen state로 되는데 기인하는 것으로 고찰된다.

### 3.2. 다공성층의 산화 실험

Fig. 6은 750℃ 에서의 열산화 결과 나타난 PL spectra이다. 일반적으로 다공성층의 저온 산화가 진행되는 과정은 $O_2$가 표면의 Si-H보다는 안쪽 bulk 내의 Si-Si를 attack 해서 산화가 되는 것으로 알려져 있다[25]. 즉, Si-Si→Si-O-Si의 반응이 Si-H→Si-OH 반응보다 열역학적으로 우선하게 된다. 이렇게 산화가 진행되면 실리콘 column의 폭은 감소하게 되고 그에 따라 양자구속 효과가 증대되어 실리콘의 energy-gap이 증가되므로 PL의 파장은 고에너지쪽 즉, 단파장쪽으로 이동할 것으로 예상되고, 이는 실험 결과에서도 확인되었다. intensity가 낮아진 것은 산화에 의해 다공질층의 전체 부피가 감소되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 즉, 미세 column들 중 그 폭이 수 Å에 불과한 것들은 산화 중에 파괴되어 즉, 산화물로 전환되어 소멸될 것이고, 남아 있는 실리콘 column 들도 산화에 의해 그 크기가 감소되므로 다공질층의 전체 부피는 산화에 의해 감소된다. 이 다공질층의 산화 시간에 따른 PL peak의 위치는 거의 변화가 없는데, 이는 더 고에너지쪽으로 shift를 일으킬 column 들은 그 크기가 수~수십 Å에 불과해 산화 중 쉽게 소멸되기 때문으로 보고 있다.

Fig. 7은 2-2에서 언급한 자연산화막을 이용한 실험 결과이다. 이 경우에도 많은 횟수의 HF etching/산화 과정을 반복한 시편일수록 PL spectra가 고에너지쪽으로 이동되고 있는 것이 보인다. 1번 시편은 PL이 거의 나타나지 않아 그림에는 포함시키지 않았고, 2번 (a), 3번 (b)로 갈수록 PL 강도가 증가되다가 4번 시편 (c)는 강도가 다시 감소하고 있다. 열산화의 경우보다는 자연산화막의 경우에 산화량이 작을 것으로 가정하면, 발광효율을 떨어뜨릴 만큼 다공질층의 전체 부피 감소 효과가 크지 않아 Si column 들의 파괴없이 폭 감소 효과만을 일으켜 효율적인 발광이 되었다고 생각한다. 4번 시편과 같이 더 산화가 진행되면 열산화와 같은 전체 부피 감소

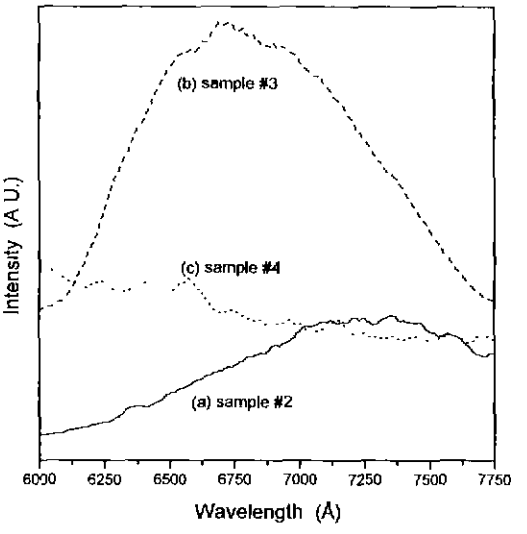


**Fig. 7.** PL spectra of the naturally oxidized porous silicon. Porous silicon was etched in 5% HF (a) twice, (b) 4 times, and (c) 6 times during 394-hour-air-exposure.

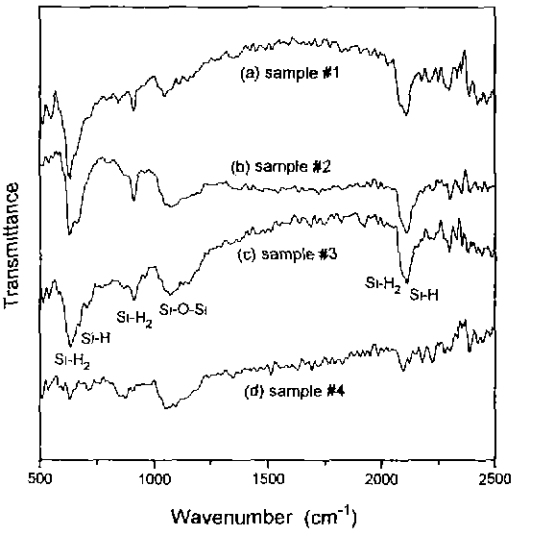


**Fig. 8.** FTIR spectra of the naturally oxidized porous silicon. Porous silicon was etched in 5% HF (a) once, (b) twice, (c) 4 times, and (d) 6 times during 394 hour-air-exposure.

효과가 일어나 PL 강도는 다시 감소하고 있다.

양자구속 효과 뿐만 아니라 수소 화합물의 역할을 알아보기 위해 위 1, 2, 3, 4번 시편들을 FTIR로 분석한 결과는 Fig. 8의 (a), (b), (c), (d)와 같다. 본 실험에서는 HF etching을 하여 산화막을 제거하고 1주 경과 후에 PL spectra와 FTIR 분석을 하였는데, Fig. 8에서 1100 $cm^{-1}$의 Si-O-Si peak와 1170 $cm^{-1}$의 surface oxide peak[22]가 수소 peak에 비해 크지 않음을 알 수 있다. Fig. 8에서 다공성 실리콘 표면의 화학 조성이 Fig. 3의 (c) as-freshly-prepared sample의 경우와 비슷한 것으로 보아서 HF etching을 통하여 산화시키기 전의 화학 조성으로 회복됨을 알 수 있다. 또, PL 강도가 거의 나타나지 않았던 1번 시편과 PL 강도와 파장에서 큰 차이를 보였던 2, 3번 시편의 수소 peak에 큰 차이가 보이지 않았다. Tsai, Shih[21-23] 등은 다공성 실리콘을 400℃ 이상으로 열처리하면 PL의 강도가 떨어졌다가, HF 용액에서 2초 이내의 짧은 식각과정을 거치면 Si-$H_2$ 결합이 다시 회복되면서 PL 강도가 다시 증가하는 것을 관찰하고 이로부터 Si-$H_2$가 발광의 원인이라고 보고하고 있지만, 본 실험에서는 산화시킨 다공성실리콘의 산화막을 HF 용액에서 식각하는 중에 공히 각 시편들의 수소 결합이 다시 회복되었음에도 불구하고 PL spectra의 양상이 다르게 나타나고 있다. 특히 Si-$H_2$ peak과 PL spectra와의 연관성이 보이지 않는 것으로 보아 다공성 실리콘의 발광은 표면 화합물의 효과보다는 양자구속 효과에 의한 것이라고 여겨진다.

### 3.3. TEM에 의한 구조 분석

Fig. 9는 TEM diffraction pattern이다. 사진에서의 spot과 ring의 반경 (R)을 측정하여 결정 구조를 분석할 수 있는데 방법은 다음과 같다. TEM에서 전자선의 회절시 다음의 식이 성립한다.

$$\frac{R_{hkl}}{L}=\frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

여기서, $R_{hkl}$은 ring의 반경, L은 camera constant, λ는 전자선의 파장, $d_{hkl}$은 회절된 면간의 거리이다. 입방정의 경우,

$$d_{hkl}=\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a}$$

의 관계가 성립하므로, diamond cubic structure에서 R은 다음의 관계를 갖게 된다.

$$R_{hkl}=\lambda\cdot L\cdot\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a}$$

한편, λ는 가속 전압을 이용해 다음의 식으로 구할 수 있다[31].

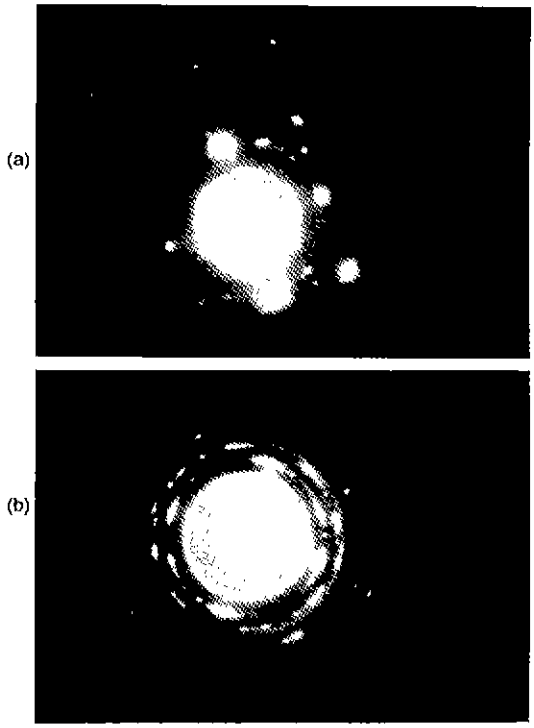


**Fig. 9.** TEM diffraction patterns of (a) bare silicon and (b) porous silicon prepared in the condition of 100 mA/cm$^2$, 2 min.

$$\lambda = \frac{12.26}{V^{1/2}(1+0.9788\times10^{-6}\cdot V)^{1/2}}\ (\text{Å})$$

본 실험에서의 가속 전압(75 kV)에 의한 전자선의 파장은 0.0432 Å이 되고 camera length는 0.8 m이므로, 이 값들을 이용해 이론적인 $R_{hkl}$을 구하고 실제 film 상에서의 R을 측정하여 결정 구조를 비교 분석하였다. Fig. 10이 위의 방법의 결과를 보여주고 있는데, (a)의 bare Si과 (b)의 다공성 실리콘 모두 diamond cubic structure를 보여주고 있다. 그러나 (b)에 보이는 다공질층의 pattern은 마치 poly-crystal 같은 ring pattern이 나타나고 있다. 또한 diffuse scattering의 ring pattern이 보이는데, 이는 다공성 실리콘 column에서 떨어져 나온 매우 작은 크기의(수십~수백 Å) 미세 침상 결정에 의한 결정의 shape effect 인 것으로 생각할 수 있다. Cullis와 Canham[26]이 보고한 TEM diffraction pattern에도 spot의 streaking과 diffusion scattering이 나타나고 있는데, 이것은 다공질층의 표면적이 매우 크므로 많은 수의 원자들이 perfect lattice site에서 벗어나 있게 되고 이렇게 misorient 된 material에 의해 streaking이 발생하기 때문으로 보고 있다. 한편 George[27]나 Pickering[28], Pearsall[29] 등은 다공질층의 표면이 비정질인 것으로 보고하고 있기도 하지만 본 실험에서의 diffraction pattern은 비정질이 아님을 보여 주고 있다.

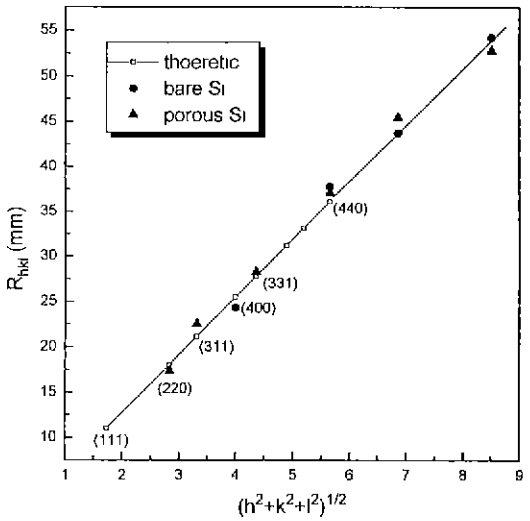


**Fig. 10.** Theoretical $R_{hkl}$ of diamond cubic structure and measured $R_{hkl}$ of bare silicon and porous silicon in the TEM diffraction pattern films.

## 4. 결 론

양극반응에 의해 제작된 다공성 실리콘은 상온에서도 고효율의 가시광 발광을 보여 주었으며, 발광 영역은 6750 Å에서 7100 Å으로 적색의 가시광 영역이었다. 다공성 실리콘의 발광 기구는 양극반응의 전류밀도가 30 mA/cm$^2$에서 100 mA/cm$^2$으로 증가할수록 PL 최대 강도의 파장이 단파장쪽으로 옮겨지고, 750℃ 에서의 1~3 분간의 열산화와 자연산화/식각이 여러번 반복되어 실리콘 column의 크기가 감소되면 PL 최대 강도 파장이 단파장쪽으로 이동되는 것으로 보아 양자구속 효과에 의한 것이라고 여겨진다. 또한, FTIR 분석한 결과는 PL spectra의 양상이 다른 시편들에 대해 Si-$H_2$, Si-H peak에 큰 차이가 나타나지 않아, 표면 화합물 효과보다는 양자구속 효과가 다공성 실리콘 발광 기구라는 설명을 뒷받침한다.

TEM 분석에 의하면 다공성 실리콘은 원래의 결정성을 일부 유지하고 있는 것으로 나타났다. 결국 다공성 실리콘의 발광은 미세 결정에 의한 양자구속 효과라고 여겨진다.

## 감사의 글

이 연구는 1994년도 연세대학교 학술연구비 지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. B.G. Streetman, Solid State Electronic Devices, 3rd ed., Appendix 3, by Prentice-Hall, A Division of Simon & Schuster, Englewood cliffs, New Jersey, 1990.
2. G. Abstreiter. H. Brugger, and T. Wolf, "Strain-induced two-dimensional electron gas in selectively doped $Si/Si_xGe_{1-x}$ superlattices," *Phys Rev. Lett*, **54**, 2441 (1985).
3. J.P. Noël, N.L Rowell, D.C.Houghyon, and D.D. Perovic, "Intense photoluminescence between 1.3 and 1.8 μm from strained $Si_{1-x}Ge_x$," *Appl. Phys Lett.*, **57**(10), 1037 (1990).
4. L.T. Canham, K.G. Barraclough, and D.J Robbins, "1.3 μm light-emitting diode from silicon electron irradiated at its damage threshold," *Appl. Phys Lett.*, **51**(19), 1509 (1987).
5. R.S. Sussman, and R. Ogden, "Photoluminescence and optical properties of plasma-deposited amorphous $Si_xC_{1-x}$ alloys," *Philos. Mag.*, **B44**, 137 (1981).
6. R. Carius, R Fischer, E. Holzenkampfer, and J. Stuke, "Photoluminescence in the amorphous system $SiO_x$," *J Appl. Phys.*, **52**(6), 4241 (1981).
7. D.J. Wolford, J.A Reimer. and B.A. Scott, "Efficient visible photoluminescence in the binary α-Si : $H_x$ alloy system," *Appl. Phys. Lett.*, **42**(4), 369 (1983).
8. K.H. Jung, S. Shih, T.Y. Hsieh, D.L. Kwong, and L.T. Lin, "Intense photoluminescence from laterally anodized porous silicon," *Appl. Phys. Lett*, **59**(25), 3264 (1991).
9. L.T. Canham. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(10), 1046 (1990).
10. A. Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *Bell syst. Tech. J*, **35**, 333 (1956).
11. M. Yamana, N. Kashiwazaki, A. Kinoshita, T. Nakano, M. Yamamoto. and C.W. Walton, "Porous silicon oxide layer formation by the electrochemical treatment of a porous silicon layer," *J. Electrochem Soc.*, **137**(9), 2925 (1990).
12. 조찬섭, 심준환, 이석수, 이종현, "HF 양극반응을 이용한 단결정 실리콘 미세구조의 제조," 센서학회지, **1**(1), 183 (1992).
13. M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, and J D. Benjamin, "Microstructure and formation mechanism of porous silicon," *Appl Phys. Lett.*, **46**(1), 86 (1985).
14. M.I.J. Beale, J.D Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, and A.G. Cullis, "An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon," *J. Cryst. Growth*, **73**. 622 (1985).
15. C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, and R. Greef, "Optical studies of the structure of porous silicon films in p-type degenerate and non-degenerate silicon," *J. Phys. C*, **17**, 6535 (1984).
16. R.L. Smith, S.F. Chuang. and S D. Collins, "A theoretical model of the morphologies of porous silicon." *J. Electron Mater*, **17**, 533 (1988).
17. R L Smith, and S.D. Collins, "Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth," *Phys Rev*, **A39**(10), 5409 (1989).
18. V. Lehmann, and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(8), 856 (1991).
19. H Föll, "Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon charaterization," *Appl Phys.*, **A53**(1), 8 (1991).
20. J.I Pankove, "Photoluminescence recovery in rehydrogenated amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett*, **32** (12), 812 (1978)
21. 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, and J.M. White. "Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **60**(14), 1700 (1992).
22 C. Tsai, K.H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C Campbell, B.K Hance, and J.M. White, "Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon," *Appl Phys. Lett.*, **59**(22), 2814 (1991).
23. K.H. Li, C. Tsai, S, Shih, T. Hsu, D.L. Kwong, and J.C. Campbell, "The photoluminescence spectra of porous silicon boiled in water." *J Appl Phys.*, **72**(8), 3816 (1992).
24. J.J. Yon, K. Barla. R. Herino, and G Bomchil, "The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrate," *J Appl. Phys.*, **62**(3), 1042 (1987).
25. T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe, and A Hiraki, "Structural change of crystalline porous silicon with chemisorption," *Jpn. J Appl Phys*, **29**(2), L201 (1990).
26. A.G. Cullis, and L.T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon," *Nature*, **353**, 335 (1991).
27. T. George, M.S. Anderson, W.T Pike, T.L. Lin, R W. Fathauer, K.H. Jung, and D.L. Kwong, "Microstructural investigations of light-emitting porous Si layer," *Appl Phys Lett*, **60**(19), 2359 (1992).

28. C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, and R. Greef, "Optical properties of porous silicon films," *Thin Solid Films*, **125**(1/2), 157 (1985).
29. T.P. Pearsall, J.C. Adams, J.E. Wu, B.Z. Nosho, C. Aw, and J.C. Patton, "Time-resolved photoluminescence in anodically etched silicon," *J. Appl. Phys.*, **71**(9), 4470 (1992).
30. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, and J.M. Keen, "Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature," *J. Appl. Phys.*, **70**(1), 422 (1991).
31. G. Thomas and M.J. Goringe, Transmission Electron Microscopy of Materials, p. 7-9, by A Wiley-Interscience Publication (1979).