

펄스레이저 증착법에 의한 실리콘 나노결정 형성 메커니즘

김종훈, 전경아, 김건희, 이상렬
연세대학교

Formation mechanism of silicon nanocrystals fabricated by pulsed laser deposition

Jong Hoon Kim, Kyeong Ah Jeon, Gun Hee Kim, Sang Yeol Lee
Yonsei Univ.

Abstract

Nanocrystalline silicon (nc-Si) thin films on the silicon substrates have been prepared by pulsed laser deposition (PLD). The optical and structural properties of films have been investigated depending on deposition temperature, annealing, and oxidation process. When the deposition temperature increased, photoluminescence (PL) intensity abruptly decreased and peaks showed red shift. Annealing process could reduce the number of defect centers. Oxidation had a considerable effect upon the formation and isolation of the nanocrystals. These results indicate that the formation mechanism of Si nanocrystals grown by PLD can be explained by three steps of growth, passivating defect centers, and isolation, sequentially.

Key Words : Si nanocrystals, photoluminescence, quantum confinement effect, pulsed laser deposition

1. 서론

실리콘(Si)은 현재 각종 반도체 산업의 근간을 이루는 물질이며 물질 자체의 풍부성과 그동안 축적되어 온 공정상의 노하우를 바탕으로 다양한 정보소자에 응용되고 있다. 그러나 간접형 반도체로서 Bulk 상태에서는 k-공간상의 운동량 불일치에 의해 발광 현상을 일으키기 어렵기 때문에 부득이 반도체 발광소자로서는 응용이 미진한 상태에 머물러 있었다. 실리콘의 가시광선 발광은 실리콘 결정이 미세 전자공학에서 주요한 물질로 인식된 1950년대 이후에 활발히 연구되어 왔다. 특히 Canham이 다공성(porous) 실리콘으로부터 가시광선 발광을 발견한 1990년 이후로 그 원인 규명을 위해 많은 연구가 행하여졌다[1]. 그러나 다공성 실리콘은 물질자체의 불안정성과 재현성의 부재 등에 의해 점차 연구의 침체를 보이고 있으며, 최근에는 실리콘 나노결정에 의한 발광이 중점적으로 연구되고 있는 추세이다.

펄스레이저 증착법 (PLD)은 레이저의 고강도 빔이 타겟 위에 조사될 때, 타겟 물질이 표면에서 순

간적으로 액상과 기상을 거쳐 플라즈마 상태로 만들어지게 된다. 이러한 기상 플라즈마는 중성 입자들에 비해 입자들의 활동도가 높아 상대적으로 저온 증착이 가능하다. 또 레이저빔이 조사되는 국소 영역만을 이온화시켜 타 증착법에 비해 오염이 적으므로 불순물과 구조적 손상에 민감한 실리콘 나노결정의 증착에 적합하며 분위기 가스 압력, 레이저 에너지 밀도, 기판-타겟 거리 등의 다양한 증착 변수를 챔버 외부에서 제어하여 효과적으로 박막 특성을 변화시킬 수 있다. 실리콘에서의 발광 원인은 아직 완벽히 밝혀지지 않은 상태이나 대체로 양자 구속 효과 (quantum confinement effect) [2] 와 발광성 결함센터 (radiative defect centers) [3] 에 대한 연구가 가장 큰 설득력을 얻고 있다. 더욱이 PLD에 의한 실리콘 나노결정의 형성 메커니즘은 아직 보고된 바 없다.

본 연구진은 이전 연구에서 나노결정의 청자색 발광 메커니즘을 양자 구속효과로 적색 발광 메커니즘을 발광성 결함센터로 각각 보고한 바 있다[4]. 본

연구에서는 PLD로 제작한 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성을 분석하였으며, 실리콘 나노결정의 형성 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험

연구에 사용된 박막은 PLD로 증착되었다. PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟 간의 거리를 조절할 수 있다. 기판온도는 저항가열히터를 사용하여 제어하였다. 레이저원으로는 355 nm 파장의 Q-switched Nd:YAG 펄스 레이저를 사용하였다. 기판은 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 크기의 (001) p형 Si 기판을 사용하였고 증착 동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 4 회전하게 세팅하였다. He 1 Torr의 분위기 압과 2.5 J/cm^2 의 에너지 밀도 하에서 30 초간 증착한 박막의 두께는 약 1600 Å 이었다. Ar 이온 레이저(351 nm)를 이용한 PL 장비를 사용하여 박막의 광학적 특성을 분석하였고 구조적 특성은 SEM (scanning electron microscope), TEM (transmission electron microscope), AFM (atomic force microscope) 등을 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

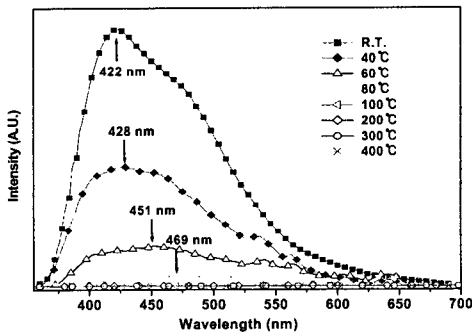


그림 1. 기판온도에 따른 PL 스펙트럼.

그림 1은 분위기 헬륨 압력을 1 torr 로 고정시킨 상태에서, 기판 온도 변화에 따른 PL 특성을 나타낸다. 기판의 온도가 상온일 때 435 nm 가량의 파장에서 강한 청자색 발광을 관찰할 수 있으며, 이에 비

하여 100°C 이상에서 증착한 시료의 PL은 급격히 감소함을 확인할 수 있다. 100°C 이하에서는 온도 증가에 따른 적색 전이와 세기 감소를 나타내고 있다. AFM으로 측정된 각 박막의 표면 거칠기의 실효치가 표 1에 제시되었다.

표 1. 기판온도에 따른 표면 거칠기 실효치 (AFM으로 측정).

Deposition Temp. (°C)	RT	40	60	80	100	200	300	400
RMS Roughness (Å)	107.0	56.7	29.1	14.1	11.6	9.1	8.9	5.0

표면 거칠기는 온도 증가에 따라 급격히 감소하며 이는 PL 감소와 거의 정확히 대응된다. 온도 증가에 따른 표면 거칠기의 감소는 차후 산화 과정에서 나노결정의 고립을 방해하여 양자구속효과를 저해하는 원인이 된다.

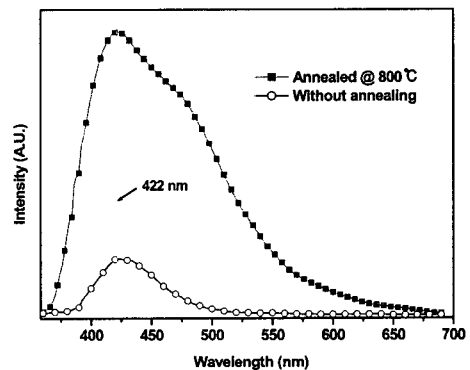


그림 2. 어닐링 유무에 따른 PL 스펙트럼.

그림 2는 어닐링을 실시하지 않은 박막과, 800°C 질소 분위기에서 10분간 어닐링을 실시한 박막의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다. 최근 어닐링을 통해 발광성 결함센터에 의한 발광은 감소하고 양자구속 효과에 의한 발광은 증가한다는 연구 결과들이 보고되고 있다. 특히 실리콘 박막 내의 결함은 600 - 800°C 사이에서 재결정 작용에 의해 대부분 소멸된다고 알려져 있다[5]. 본 연구에서도 어닐링 공정을 통해 비발광성 결함 센터가 감소함에 의해 양자구속 효과에 기인한 청자색 발광이 증가한 것으로 분석하였다.

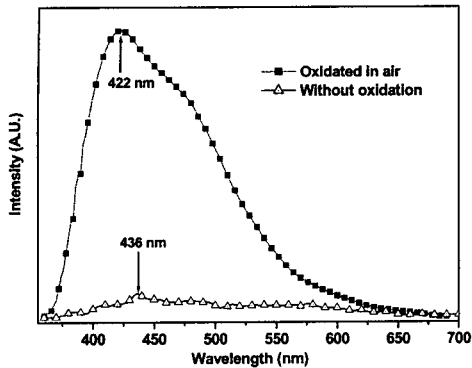


그림 3. 산화과정 유무에 따른 PL 스펙트럼.

산화는 실리콘 나노결정의 형성과 고립에 중대한 영향을 미친다. 그림 3은 상온 증착 후 800°C 질소 분위기에서 10분간 어닐링을 실시한 박막의 PL 스펙트럼을 어닐링 직후와 상온에서 24시간 자연 산화시킨 후 비교하였다. 나노 사이즈의 결정은 전위 장벽이 높은 matrix 물질에 둘러 쌓여있을 때에 제한된 나노크기의 입자로 인해 양자우물과 같은 양자구속 효과를 보이게 되는데 이것은 불확정성의 원리에 따라 역격자 상에서 격자 운동량의 확장을 가져온다. 따라서 간접형 반도체의 특징인 비발광성 재결합이 완화되고 이에 따른 발광 특성이 나타난다[6]. 증착을 통해 형성되고 어닐링을 거쳐 비발광성 결함센터가 감소된 실리콘 나노결정 박막은 산화과정을 거쳐 실리콘 산화층에 고립됨으로서 비로소 양자구속효과에 의한 발광현상을 나타내는 것으로 사료된다. Qianwang Chen 등은 산화과정과 연관된 실리콘 양자점 형성 모델을 제시한 바 있다[7]. 그에 따르면 표면이 평탄하거나 두께가 두꺼운 실리콘 박막에서는 산화를 통한 3차원 양자점의 형성이 어렵다. 그림 1에서, 증착 온도가 높아짐에 따라 단단하고 매끄러운 박막이 형성되며, 이에 따라 산화를 통한 실리콘 나노결정의 형성이 어렵게 되었다고 볼 수 있으며 이 가설은 PL의 세기가 급감한 결과를 잘 설명할 수 있다.

4. 결론

펄스레이저 증착법으로 고밀도의 실리콘 나노결정 박막을 제작하였고, 기판온도, 어닐링 공정, 산화공정에 따른 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 실리콘 나노결정은 증착과정을 통해 형성되며, 어닐링 과정

을 통해 비발광성 결함이 감소되고, 마지막으로 산화에 의해 실리콘 산화층으로 둘러싸여 고립되는 3 단계의 형성 메커니즘을 통해 형성되는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(1999 - 2 - 114 - 004 - 5) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" Appl. Phys. Lett., Vol. 57, p. 1046, 1990.
- [2] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentsis, W. Marine, "Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation". J. of Lumin. Vol. 80, p. 217. 1999.
- [3] L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balloch, W. J. Siekhaus, F. Wooten, "Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO_x nanostructures", Phys. Rev. B, Vol. 54, p. 5029. 1996.
- [4] J. H. Kim, K. A. Jeon and S. Y. Lee, "Temperature effects on the formation of Si nanoclusters", Appl. Surf. Sci., Vol. 226, p. 68, 2003.
- [5] S. Cheylan, N. Langford, R.G. Elliman, "The effect of ion-irradiation and annealing on the luminescence of Si nanocrystals in SiO₂ Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, Vol. 166-167 p. 851, 2000.
- [6] C.F. Lin, C. W. Liu, M.J.Chen, M. H. Lee, I. C. Lin, "Electroluminescence at Si band gap energy based on metal-oxide-silicon structures", J. of Appl. Phys., Vol. 87, p. 8793, 2000.
- [7] Qianwang Chen, X.-J. Li, G. E. Zhou, j. Zhu, S. Zhang, and Y. B. Jia, "High-density crystalline quantum dots in blue emitting porous silicon", J. Appl. Phys., Vol. 81, p.7970, 1997.