

박막증착조건 변화에 따른 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성

김건희, 김종훈, 전경아, 이상렬
연세대학교

Optical properties of nanocrystalline silicon thin films depending on deposition parameters

Gun-Hee Kim, Jong-Hoon Kim, Kyung-Ah Jeon and Sang-Yeol Lee
Yonsei University

Abstract

Silicon thin films on p-type (100) silicon substrate have been prepared by a pulsed laser deposition (PLD) technique using a Nd:YAG laser. The pressure of the environmental gas during deposition was 1 Torr. After deposition, silicon thin film has been annealed in nitrogen ambient. Strong blue photoluminescence (PL) has been observed at room temperature. We report the optical properties of silicon thin films with the variation of the deposition parameters.

Key Words : 실리콘 나노결정, 양자 구속 효과, 발광성 재결함 센터, PL 스펙트럼

1. 서론

실리콘(Si)은 현재 각종 반도체 산업의 근간을 이루는 물질이며, 물질 자체의 우수한 전기적 특성과 기존의 보편화된 반도체 장비를 통해 그동안 축적되어온 공정상의 노하우를 바탕으로 다양한 정보소자에 응용되고 있다. 그러나 간접형 반도체로서 역적자상 즉, k-공간상의 운동량의 불일치에 의해 Bulk 상태에서는 발광 현상을 관찰하기 어렵다[1]. 그래서 실리콘은 여러 다른 우수한 특성을 갖고 있음에도 불구하고 반도체 발광소자로서는 응용이나 개발이 미진한 상태에 머물러 있었다. 실리콘을 이용한 광전소자가 개발된다면 지금까지 화합물 반도체가 주를 이루었던 이 분야의 시장구조에 획기적인 변화를 가져올 것이며, 기존의 고밀도 집적회로 구현기술에 직접 응용이 가능하고, 보

편화된 장비와 공정상의 기술력을 통한 저비용·고부가가치 산업이 될 것으로 전망된다.

Canham이 1990년에 다공성 (porous) 실리콘 구조로부터 가시광선 발광을 발견한 이후 실리콘을 이용하여 광전소자로서의 응용을 위한 많은 연구들이 수행되고 있다[2]. 그러나 다공성 실리콘은 물질 자체의 불안정성과 재현성의 부재 등에 의해 점차 연구의 침체를 보이고 있으며, 최근에는 실리콘 나노 결정에 의한 발광이 활발히 연구되고 있는 추세이다. 실리콘의 가시광선 발광 메커니즘은 아직 규명되지 못한 채 활발한 논쟁 하에 있는데 현재까지 연구된 바로는 보여반경 이하의 미세구조에서 나타나는 양자구속효과 (quantum confinement effect)에 의한 발광[3,4]과 Si/SiO₂ 계면이나 산화층내의 결함에 의한 발광[5,6]이 가장 큰 설득

력을 얻고 있다.

본 연구는 타 증착법에 비해 오염이 적고 불순물과 구조적 손상에 민감한 실리콘 나노 결정의 증착에 적합한 펄스레이저 증착법 (Pulsed Laser Deposition, 약칭 PLD 또는 Laser Ablation)을 이용하여, 각종 증착 파라미터 변화에 따른 실리콘 박막의 광학적 특성을 분석하였다. 어닐링 가스의 종류, 기판-타겟 거리, 레이저 에너지 밀도에 따른 실리콘 박막의 광학적 특성을 분석하고 발광 메카니즘을 규명하여 보고자 한다.

2. 실험

본 논문에서는 PLD를 이용하여 (110) 배향을 갖는 p형 실리콘 기판위에 증착된 같은 p형 실리콘 박막의 레이저 에너지 밀도 변화, 기판-타겟 거리 변화, 분위기 가스 종류 변화에 따른 실리콘 박막의 광학적 특성을 연구하였다. 실리콘 기판은 실험에 앞서 아세트산과 메탄올 DI 워터 순으로 초음파 세척기로 3분간 세척 하였으며, 저항 가열식 히터에 실버페이스트를 이용하여 부착시켰다. 기판은 타겟에서 나오는 플룸과 0°가 되게 on-axis 방법을 사용하였으며 기판-타겟과의 거리를 1~6 cm 까지 바꾸어가며 증착하였다. 증착 시 챔버는 기본진공 1×10^{-6} Torr로 진공상태를 만든 후, 순도 99.99% 헬륨 1 Torr 를 MFC (molecular flow controller) 밸브를 통해 주입하여 분위기 가스 압력을 조절하였다. 이후 레이저빔이 정확히 타겟의 표면에 입사 되도록 광학장치를 조절하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 4회전하게 세팅하였고, 기판 온도는 상온에서 증착하였으며 증착 시간은 30초이다. 레이저원으로는 355 nm파장의 Nd:YAG 펄스레이저 (Quantel Brilliant B)를 사용하였으며 레이저 에너지밀도를 $1 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ 로 변화시켜가며 증착하였다. 증착 후 800°C에서 10분 동안 각각 He, O₂ 진공상태에서 annealing 하였다.

이렇게 여러 파라미터를 변화시켜가며 증착한 후 실리콘 박막의 광학적 특성을 분석하기 위해 He-Cd 레이저 (352 nm)를 20 mW의 파워로 고정시킨 상태에서 실리콘 박막의 PL (Photoluminescence)을 측정하여 발광특성을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착 시 레이저 에너지밀도 변화에 따른 Si 박막의 PL 스펙트럼 변화를 나타내었다. 그림의 화살표는 각각의 피크점을 표시한 것이다. 에너지 밀도를 $1.0 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ 로 변화시키면서 PL 특성을 분석한 결과 2.5 J/cm^2 일 때의 발광강도가 가장 우수하였으며 레이저 에너지 밀도가 증가함에 따라 피크의 위치가 청색편이를 일으키는 것이 관찰되었다.

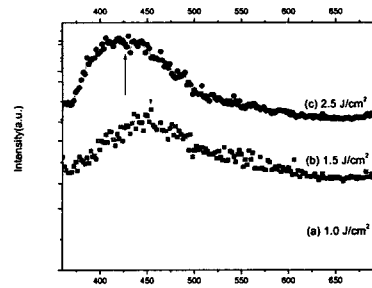


그림 1. 증착 시 레이저 에너지밀도 변화에 따른 PL 스펙트럼 변화 (a) 1.0 J/cm^2 , (b) 1.5 J/cm^2 , (c) 2.5 J/cm^2 .

레이저 에너지는 플룸 내에 존재하는 라디칼이나 이온 등 여러 가지 반응성 입자의 생성과 관계가 깊다. 즉 에너지 밀도가 높은 레이저가 타겟에 조사될 때 플룸 내에는 상대적으로 큰 운동에너지를 가지는 입자의 수가 늘어난다. 기판에 도달하게 되는 Si 입자들은 큰 운동에너지를 갖는데 adatom mobility의 증가는 점착에너지의 감소를 일으키고 [7]. 보다 균일한 표면 특성을 형성하게 되어 어닐링을 통한 재결정 작용 시 결정의 크기를 감소하는 효과를 야기한다. Si 결정이 작아지면 양자구속효과에 의해 밴드갭이 커지게 되고 PL 스펙트럼에서 청색 편이 현상을 일으키게 된다.

펄스레이저 증착이 끝난 후의 열처리하는 기판에서 떨어져 나온 물질들이 결정화 되어 성장하는 중요한 과정이다. 이때, 챔버 내의 기체 종류를 변화시켜 발광 현상을 관찰하였다.

그림 2는 증착 후, 열처리를 하지 않은 박막과 10분 동안 800°C에서 질소 및 산소 분위기로 어닐링 한 Si 박막의 실온 PL 특성을 보여준다.

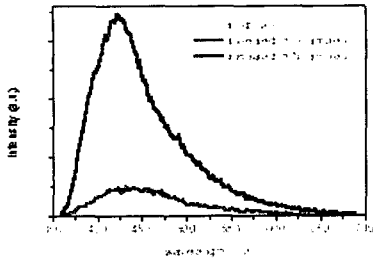


그림 2. He 1 Torr에서 증착한 후 어닐링 가스를 변화시키면서 관찰한 PL 스펙트럼.

질소분위기에서 어닐링 처리한 시료는 육안으로도 관찰 가능한 청색 (430 nm) 발광을 관찰할 수 있었다. 그러나 산소분위기에서 어닐링 처리한 시료는 박막의 발광 세기가 질소에 비해 현저히 낮았고 열처리를 하지 않은 시료에서는 발광 현상이 관찰되지 않았다. 산소분위기 하의 어닐링은 샘플 내에서 실리콘 산화물의 양을 증가시켜 Si-SiO_x 계면이나 산화층에 존재하는 결함센터에 의해 발광 강도를 향상시킬 수 있을 것이다. 하지만 최근 연구에서는 실리콘 박막내의 결함들은 600~800°C 어닐링 과정에서 재결정 작용에 의해 대부분 사라진다고 보고 되고 있다[8,9]. 그래서 위 실험에서 산소분위기에서 어닐링 처리한 시료는 박막의 발광 세기가 작게 관찰되었다. 그러므로 청색피크의 세기변화는 발광의 원인이 산화막 내의 발광성 재결합 센터에 의한 것이 아니고, 나노 크기의 실리콘 결정에 의한 양자 구속 효과라는 사실을 추측할 수 있다.

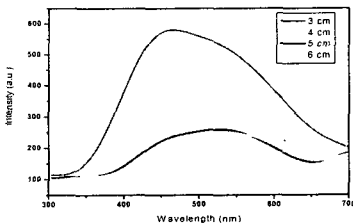


그림 3. 기판-타겟 거리를 변화시키면서 관찰한 PL 스펙트럼.

그림 3은 증착 시 기판-타겟 거리 변화에 따른 Si 박막의 PL 스펙트럼 변화를 나타내었다. 기판-

타겟 거리를 3~6 cm로 1 cm 씩 변화시키면서 PL 특성을 분석한 결과, 기판-타겟 거리가 멀어질수록 피크의 위치가 적색편이를 일으키고, 발광세기가 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 기판-타겟 거리가 멀어질수록 플룸에 존재하는 박막원자들이 기판으로 이동하는 거리가 늘어나면서 분위기 가스 He 원자들과의 더 많은 충돌로 인해 운동에너지의 손실이 늘어나고 박막 증착 초기 점착에너지의 증가로 표면 거칠기가 증가하여 어닐링 과정을 통해 재결정화 될 때 상대적으로 큰 결정을 생성하게 된다. 이 실험을 통해 나노 결정이 커질수록 에너지 밴드갭이 작아지고 발광세기가 작아지게 되는 양자구속효과를 확인할 수 있다.

4. 결론

어닐링 가스의 종류, 기판-타겟 거리, 레이저 에너지 밀도에 따른 실리콘 박막의 광학적 특성을 분석하고 발광 메커니즘을 규명하여 보았다. 기판-타겟 거리가 멀어질수록 양자구속효과에 의해 적색편이가 일어나면서 발광세기가 감소하며, 산소에서보다 질소에서 어닐링 한 경우 어닐링 과정에서 실리콘 박막내의 결함들이 사라지면서 발광세기가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 청색피크 발광 세기 변화의 원인이 산화막 내의 발광성 재결합 센터가 아닌 나노 크기의 실리콘 결정에 의한 양자 구속 효과라는 사실을 알게 하였다. 또한, 레이저 에너지 밀도가 커질수록 adatom mobility가 커지면서 표면의 거칠기가 감소하고 결정의 크기가 감소하여 양자구속효과에 의해 적색편이가 일어나는 것을 볼 수 있었다.

본 연구는 실리콘 기반의 단파장 광전소자, 청색 발광을 위한 응용에 초점을 맞추고 바라보았다. 앞으로 실리콘 나노 결정의 크기와 분포를 효과적으로 제어하여 광통신용 광원 및 단전자 메모리 소자 등에 응용할 수 있는 나노 테크 기반 기술로의 연구가 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] C. F. Lin, C. W. Liu, I. C. Lin et al, "Electroluminescence at Si band gap energy based on metal-oxide-silicon structures.", J. Appl. Phys. Vol. 87, pp. 8793, 2000.
- [2] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers.", Appl. Phys. Lett. Vol. 57, p. 1046, 1990.
- [3] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, "Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation.", J. of Lumi n. 80, pp. 217. 1999.
- [4] Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama, T. Yoshida, "Optical Properties of Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas." Jpn. J. Appl. Phys. 35, pp. 1361, 1996.
- [5] L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Ballooch, W. J. Siekhaus, F. Wooten, "Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO_x nanostructures.", Phys. Rev. B 54, pp. 5029. 1996.
- [6] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, "Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂", Appl. Phys. Lett. 69, pp. 2033, 1996.
- [7] T. Yoshida, S. Takeyama, K. Mutoh et al, "Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas.", Appl. Phys. Lett. 68, p. 1772, 1996.
- [8] S. Cheylan, N. Langford, R.G. Elliman, "The effect of ion-irradiation and annealing on the luminescence of Si nanocrystals in SiO₂", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 166-167 p. 851-856, 2000.
- [9] M. Lopez. B. Garrido, C. Bonafos, A. Claverie et al, "Model for efficient visible emission from Si nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Vol. 178, pp. 89, 2001.