

증착 온도에 따른 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성변화 연구

Effect of deposition temperature on the photoluminescence of Si nanocrystallites thin films

전경아, 김종훈, 최진백, 이상렬*

(Kyung Ah Jeon, Jong Hoon Kim, Jin Back Choi, Sang Yeol Lee)

Abstract

The variation of photoluminescence(PL) properties of Si thin films was investigated by changing deposition temperatures. Si-rich silicon oxide films on p-type (100) Si substrate have been fabricated by pulsed laser deposition(PLD) technique using a Nd:YAG laser. During deposition, the substrates were kept at the temperature range of room temperature(RT) to 400°C. After deposition, samples were annealed at 800°C in nitrogen ambient. Strong Blue PL has been observed on RT-deposited Si nanocrystallites. When the deposition temperature was increased over 100°C, PL intensities abruptly decreased. The experimental results show the growing mechanism of Si nanocrystallites by PLD.

Key Words : Silicon nanocrystal, Photoluminescence, Oxidation, Quantum confinement effect, PLD

1. 서 론

역격자상에서 운동량의 불일치로 Bulk 상태에서 발광현상을 확인하는 것이 불가능한 실리콘에서, 1990년에 다공성 실리콘 구조로 가시광 영역의 발광을 관찰한 이후로 실리콘 나노결정에 대한 많은 연구들이 수행되고있다[1]. 기존의 실리콘 반도체 집적회로에 동종의 실리콘계 발광 소자를 집적할 수 있다는 점과 재료상의 경제적인 이점으로 인해, 광전소자의 응용을 위한 발광 효율 개선에 관심이 집중되고 있다. 본 연구실에서는 이전 연구에서 펄스레이저 증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition)을 통해 실리콘 나노결정을 얻었으며 상온에서 육안으로도 관찰

가능한 강한 청색 발광을 확인하였다. 또한 현재까지도 여러 연구 그룹에서 논의의 대상이 되고 있는 발광 메커니즘 규명과 발광 효율 증대를 위해 각종 증착 변수의 영향을 관찰하였다[2,3,4]. 본 연구에서는 PLD법으로 성장한 실리콘 나노결정박막의 특성이 증착 온도 변화에 따라 어떻게 변화하는지를 살펴보고자 한다.

2. 실험

실리콘 나노결정 박막은 펄스 레이저 증착법(PLD)으로 형성되었다. 타겟에 조사된 레이저는 파장이 355 nm이고 에너지 밀도가 2.5 J/cm²인 Q-switched Nd:YAG 레이저를 사용하였다. 타겟으로는 기관과 동일한 p-type Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 레이저가 타겟의 한 부분에 만 조사되어 타겟 표면에 큰 이 형성되는 것을 막기 위해 타겟 홀더는 분당 4회 전하하게 조절하였다. 기관 온도는 900°C까지 가열 가

* 연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 신촌동 연세대학교,
Fax: 02-364-9770
E-mail:sylee@yonsei.ac.kr)

능한 저항 가열 히터를 사용하여 제어하였다. 먼저 터보 펌프를 이용하여 챔버를 1×10^{-6} torr까지 초기 진공을 만들고, He 가스를 주입하여 증착 되는 동안 압력을 일정하게 유지하였다. 증착시 기판의 온도는 시료에 따라 상온에서 400°C 까지 변화시켰다. 증착 후에는 기판의 온도를 800°C로 올려 N₂ 분위기에서 후열처리를 하였다. 증착된 박막은 PL 측정을 통해 광학 특성 분석을 하였다. 이때 레이저는 실온에서 파장이 351 nm이며 100 mW의 출력을 갖는 Ar⁺ ion laser 사용하였다. 또한 Atomic Force Microscope(AFM)으로 박막 표면(topology) 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3-1 박막의 성장

레이저 증착법으로 증착 하는 경우 박막의 성장 메카니즘은 다른 증착법들과는 다른 거동을 보여준다. 레이저 증착법에서 플라즈마는 기체상태의 이온과 중성원자와 분자상태의 클러스터 등 다양한 입자들로 구성되어 있다[5]. 전장이 없으므로 가속된 이온들이 없다. 또한 많은 입자들이 단속적인 펄스의 형태로 기판에 입사한다. 따라서 이 경우 박막의 증착 거동은 지금까지 보고된 다른 증착법들과는 상이할 것으로 추측되고 있다. 기판에서의 박막 성장에

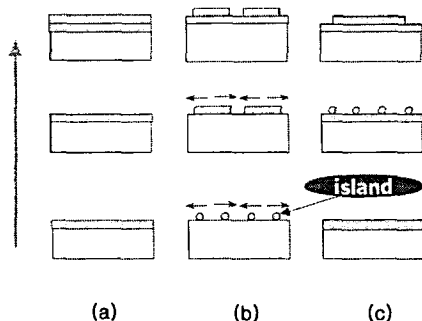


그림 1. 박막형성 메카니즘 (a) 2차원 단일층 성장, (b) 3차원 섬 성장, (c) 2차원 단일층과 3차원 섬의 복합적 성장

Fig. 1. Mechanism of thin film formation. (a) Two-dimensional monolayer growth, (b) three-dimensional island growth (c) two-dimensional growth of monolayers followed by nucleation and growth of three-dimensional islands

관한 입증된 이론은 없지만 지금까지 알려진 대표적인 이론이 3가지가 있는데, 2차원 단일층 성장(Frank-van der Merwe Growth) 3차원 섬성장(Island Growth, Volmer-Weber Growth), 2차원 단일층과 3차원 섬의 복합적 성장(Stranski-Kratinov Growth) 이 그것이다[6]. 2차원 단일층 성장은 한번에 한 개의 단일층이 증착되며 매우 매끄러운 에피택셜 박막을 만들며 박막 원자들과 기판 원자들 사이의 결합 에너지가 박막의 결합에너지보다 클 때 일어나지만, 각각의 새로운 단일층이 더해짐에 따라 감소한다. 3차원 섬성장은 박막 원자들의 결합에너지가 박막원자들과 기판원자들 사이의 결합에너지보다 클 때 일어나며, 거친 표면이나 틈을 포함한 다결정질 에피택셜 박막을 만든다. 복합적 성장은 첫번째 단일층이 성공적으로 형성된 후 3차원 섬성장이 이루어지는 것이며, 각각의 연속된 층이 격자 부정합으로 인한 변형 에너지와 같은 요소에 의해 겹쳐짐에 따라 결합 에너지의 감소와 섬 형성이 용이할 때 일어난다.

3-2 증착 온도 변환 효과

그림 2는 분위기 헬륨 압력을 1 torr 로 고정시킨 상태에서, 기판의 온도가 상온일 때와 100°C 일 때의 photoluminescence(PL) 특성을 나타내고 있다. 온도에 따라 발광 세기가 크게 변화함을 확인할 수 있다. 기판의 온도가 상온일 때 435 nm 가량의 파장에서 강한 청자색 발광을 관찰할 수 있으며, 이에 비하여 100°C에서 증착한 시료의 PL은 급격히 감소함을 확인할 수 있다. 200°C, 300°C, 400°C에서 증착한 샘플들 모두 100°C에서 증착한 경우와 비슷하게 매우 약한 발광 특성을 보였다. 온도가 점차 증가함에 따른 발광 세기의 변화의 경향성은 없었으며, 100°C 이상에서는 거의 같은 특성을 보이고 있다.

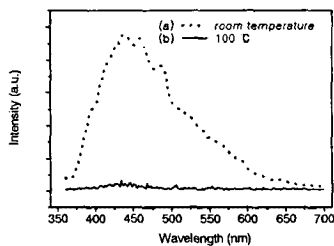


그림 2. 기판온도 (a) 상온, (b) 100°C에서 증착한 박막의 PL 스펙트럼.

Fig. 2. PL spectra obtained from films deposited at the substrate temperatures of (a) room temperature, (b) 100°C

440 nm 정도의 PL 밴드는 두 종류의 기원으로 설명되고 있다[7-11]. 한가지는 자연산소공공(natural oxygen vacancy)인 B₂ 밴드로(O₃≡Si-Si≡O₃) 알려진 반자성 결함(diamagnetic defect)에 의한 발광이고, 다른 하나는 SiO_x 층 내의 2 nm 정도의 실리콘 나노결정에서 양자 구속 효과에 의한 것이다. 본 연구 그룹에서는 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope) 상으로 2~5 nm 정도의 나노결정을 확인 할 수 있었다. 또한 앞선 연구에서 수소 passivation 실험과 어닐링 실험을 통해 435 nm에서의 발광이 결함에 의한 것이 아님을 간접적으로 유추해내었다[12]. 그러므로 증착 온도가 증가함에 따라 PL 세기가 급격히 감소한 것은 SiO_x 층 내 나노결정의 수가 크게 감소한 까닭으로 사료된다.

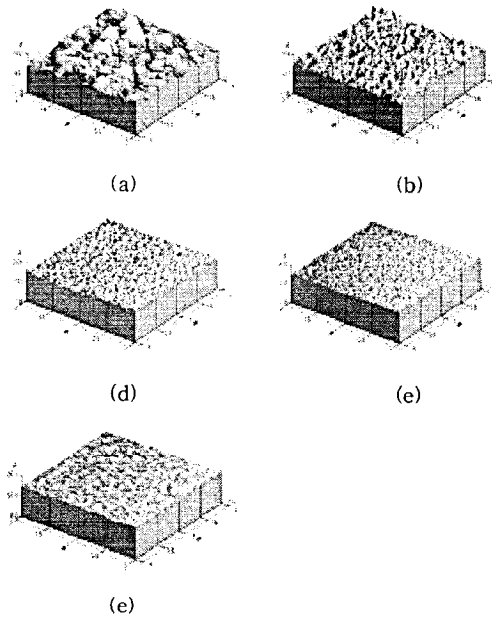


그림 3. 기판온도 (a) 상온, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C 에서 증착한 박막의 AFM 상.

Fig. 3. AFM images obtained from films deposited at the substrate temperatures of (a) room temperature, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, and (e) 400°C.

이것은 앞서 언급한 박막 성장 메커니즘과 함께 생각할 수 있다. 즉, 기판의 온도가 높아지면서 박막

원자들과 기판 원자들 사이의 결합 에너지가 박막의 결합에너지보다 커지면서 매우 매끄러운 에피택셜 박막이 형성된 것으로 추측된다.

증착 온도가 증가함에 따라 표면이 평탄해짐은 그림 3의 AFM 상에서 알 수 있으며, 위의 추측을 뒷받침해준다. 각각의 시료에 대한 표면 거칠기의 실효값은(RMS, root-mean-square) 표 1 나타나있다. 거칠기가 100°C 이상에서 상온에 비해 10배 이상 크게 감소하는 것을 알 수 있다. Qianwang Chen 등은 실리콘 양자점 형성 모델을 제시한 바 있다[13]. 그 모델에 따르면 표면이 평탄하거나 두께가 두꺼운 실리콘 박막에서는 산화를 통한 3차원 양자점의 형성이 어렵다. 본 실험에서 얻은 시료들은 증착 온도가 높아짐에 따라 단단하고 매끄러운 박막이 형성되어 산화를 통한 실리콘 나노결정의 형성이 어렵게 된 것으로 볼 수 있으며, 이 추측은 PL의 세기가 급감한 결과와 잘 부합된다.

표 1. 기판온도 (a) 상온, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C 에서 증착한 박막의 표면 거칠기 유효값 (AFM으로 측정).

Table 1. RMS roughness obtained from films deposited at the substrate temperatures of (a) room temperature, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, and (e) 400°C (by AFM).

증착온도 (°C)	27	100	200	300	400
표면 거칠기 (RMS, Å)	107	11.6	9.12	8.95	5.03

4. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 실리콘 나노결정 박막을 제작하였다. 증착 온도가 상온에서 400°C까지 높아짐에 따라 표면 거칠기가 크게 감소하여 매끄러운 박막이 형성되었으며, 발광 세기가 현저히 감소하였다. 이 결과는 기판원자와 박막원자가 충분한 에너지로 결합되면서 잘 성장한 실리콘 박막이 형성되었고, 그로 인해 산화를 통한 실리콘 양자점의 형성이 어려워져 산화막 내의 실리콘 나노결정의 수가 크게 감소한 결과로 추측된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신 연구진흥원 대학기초연구지원 사업에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.* 57, pp. 1046, 1990.
- [2] L.H.Kim, K.A.Jeon, E.S.Shim, and S.Y.Lee, "Laser wavelength effect on the light emission properties of nanocrystalline Si on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition", *Mat. Scie. Eng. B*, 89, pp. 70, 2002.
- [3] 김종훈, 전경아, 이상렬, "펄스 레이저 증착법으로 성장된 실리콘 박막의 어닐링 온도 변화에 따른 발광 특성연구", *한국전기전자재료학회*, 15, pp. 75, 2002.
- [4] S. H. Bae, S. Y. Lee, W. S. Lee, S. I. Im, "Luminescence property of Si nanocrystallites on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition" *Optical Materials*, 2000.
- [5] P.E.Dyer, A. Issa, and P.H. Key, "Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment", *Appl. Phys. Lett.* 57, pp186, 1990.
- [6] Lewis, B., J.C. Anderson, "Nucleation and growth of thin films", Academic Press, New York, 1978.
- [7] L.S. Liao, X. M. Bao, X. Q. Zhenggg, N.S. Li, N.B. Min, *Appl. Phys. Lett.* 68 pp.850, 1996.
- [8] W.K. Choi, M.-S. Lee, E.K. Kim, C.H. Kim, S.-K. Min, C.Y. Park, J.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 69, pp. 3402, 1996.
- [9] T. Takagahara, K. Takeda, *Phys. Rev. B* 46 pp. 15578, 1992.
- [10] A. Zunger, L.-W. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 102 pp. 350, 1996.
- [11] J. H. Son, T. G. Kim, S. W. Shin, H. B. Kim, W. S. Lee, S. Im, J. H. Song, C. N. Whang and K. H. Chae, *Optical Materials*, 17, Issues 1-2, pp. 125, 2001.
- [12] 전경아, 김종훈, 최진백, 이상렬, "펄스 레이저 증착법으로 성장한 Si 나노결정 박막의 수소 passivation 효과에 의한 발광 메커니즘 연구" 제9회 한국 반도체 학술대회 논문집 pp. 773, 2002.
- [13] 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.* 81, pp. 7970, 1997.