

< 학술논문 >

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2015.39.7.653>

ISSN 1226-4873(Print)
2288-5226(Online)

표면확산계수의 국소적 향상을 통한 실리콘-게르마늄 양자점의 성장

김 윤 영^{*†}

* 동의대학교 기계공학과

Growth of Silicon-Germanium Quantum-dots Through Local Enhancement of Surface Diffusivity

Yun Young Kim^{*†}

* Dept. of Mechanical Engineering, Dong-eui Univ.

(Received September 28, 2014 ; Revised May 14, 2015 ; Accepted May 26, 2015)

Key Words: Film Growth(박막성장), Quantum-dot(양자점), Self-assembly(자기조립),

초록: 표면확산계수의 활성화를 통한 실리콘-게르마늄(silicon-germanium) 양자점의 성장을 수치해석적으로 구현하였다. 실리콘 기판 위에 증착된 실리콘-게르마늄 박막의 성장을 표현하는 비선형 지배방정식을 유도하였으며, 확산계수를 온도의 함수로 고려하여 표면확산계수의 국소적 향상이 미치는 효과를 살펴 보았다. 해석결과는 안정상태의 박막이 섭동될 때에 양자점이 자기조립되는 과정을 보여주며, 박막표면의 국소부위에 선택적으로 구조물이 성장하는 현상을 나타낸다. 본 연구는 바텀업(bottom-up) 방식이 내재적으로 지닌 불규칙성을 해결할 대안을 마련하여 양자기기를 위한 공정개발의 방향을 제시한다.

Abstract: A numerical investigation to simulate the selective growth of silicon-germanium quantum-dots via local surface diffusivity enhancement is presented. A nonlinear equation for the waviness evolution of film surface is derived to consider the effects of spatially-varying diffusivity, influenced by a surface temperature profile. Results show that the morphology of the initially planar film shapes into an undulated surface upon perturbation, and a steady-state solution describes a fully grown quantum-dot. The present study points toward a fabrication technique that can obtain selectivity for self-assembly.

- 기호설명 -

A	: 진폭
c	: 확산농도(kg/m ³)
D	: 확산계수(mm ² /s)
D_0	: 지수앞인자(mm ² /s)
E_a	: 활성화에너지(eV)
h	: 두께(nm)
j	: 질량플럭스(kg/m ² s)
k_b	: 볼츠만 상수(eV/K)
l	: 특성길이(nm)
U	: 탄성변형에너지(J/m ³)
v	: 속도(m/s)

그리스문자

Ω	: 원자부피(m ³)
α	: 특성두께 대 특성길이 비
γ	: 표면자유에너지(J/m ²)
δ	: 경계층 길이(nm)
ε	: 변형률
θ	: 온도(K)
κ	: 표면곡률(1/m)
λ	: 파장(nm)
μ	: 전단탄성률(Pa)
ν	: 푸아송 비
χ	: 화학퍼텐셜(J/m ³)
ω	: 흡윤에너지(J/m ³)

† Corresponding Author, ykim@deu.ac.kr
© 2015 The Korean Society of Mechanical Engineers

하첨자
 D : 확산계수

- F : 박막
- s : 표면
- Si : 실리콘

1. 서 론

전자기기의 소형화 및 대용량화 발전추세에 따라 반도체의 집적도를 높일 수 있는 공정에 대한 연구도 활발히 이루어져 왔다. 현재 반도체 제작 기술은 탑다운(top-down) 방식의 일환인 포토리스 그래피(photolithography)에 의존하고 있는데, 회절 한계라는 근본적인 문제점으로 인하여 회로선폭을 줄이는 데에 있어서 궁극적으로 장벽에 부딪힐 것으로 예측된다.⁽¹⁾ 이러한 한계를 해결하고자 바텀업(bottom-up) 기법이 개발되고 있다. 기존 탑다운 방식이 노광, 식각 등의 과정을 거쳐 기관위의 박막을 깎아나가듯 회로를 만드는 방법이라면, 바텀업 방식은 분자나 원자를 이용하여 블록을 쌓아나가듯 회로를 만드는 방법이다. 자기조립(self-assembly)이 그 대표적인 예인데, 이는 물질의 결정이 성장하는 방식을 이용하여 기관 표면에 나노 구조물을 형성하는 것이다. 박막이 성장하는 세 가지 모드를 간략히 살펴보면 다음과 같다: 한 층의 박막이 이루어진 후 그 위에 다른 한 층이 성장하는 Frank-Van der Merwe 성장모드, 몇 겹의 층이 이루어진 후에는 물방울이 응집하듯 결정이 성장하는 Stranski-Krastanov 모드, 그리고 층의 형성 없이 처음부터 응집체를 이루어나가는 Volmer-Weber 모드.⁽²⁾ 이들 가운데 자기조립에 응용되는 것은 Stranski-Krastanov 성장모드로, 실리콘-게르마늄(SiGe), 인화인듐(InP), 비소화갈륨(GaAs)의 물질들이 이에 해당된다. 기존 연구들은 압축응력을 받는 고체표면의 변화를 살펴봄으로써 박막의 성장거동을 묘사하였으며, 탄성변형에너지(elastic strain energy)와 표면자유에너지(surface free energy)의 조화가 평형상태를 유지함으로써 나노구조물의 형성이 이루어지는 것으로 설명한다.⁽³⁻⁶⁾

하지만, 자기조립기법의 높은 잠재력에도 불구하고 해결해야 할 난제들이 많이 존재한다. 그 중 가장 급선무는 불규칙적이고 무질서하게 형성되는 구조물을 제어하는 것이다. 즉, Stranski-Krastanov 성장모드에서 박막이 층층이 성장하는 임계두께를 넘는 순간 표면에 양자점이 자유분방하게 나타나는데, 이러한 자기조립의 불규칙성으로 인하여 설계자가 원하는 위치에 정확히 구조물을 만들지 못하게 되고, 결과적으로 회로의 구현에 어려움이 따른다.

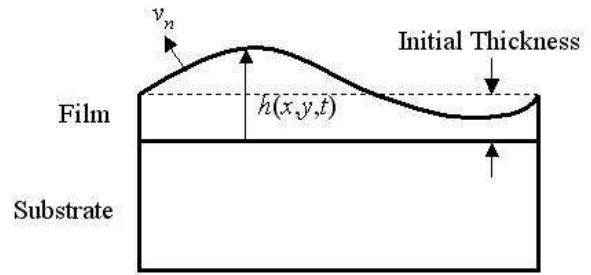


Fig. 1 A schematic of the SiGe quantum-dot formation. The film is initially flat and grows with a normal velocity v_n

따라서, 본 연구에서는 실리콘-게르마늄 양자점의 형성을 제어할 수 있는 방법을 찾고자 하며, 그 일환으로 표면확산계수의 국소적 향상으로 패턴을 성장시킬 수 있음을 확인하였다. 표면확산계수의 국소적 향상은 자기조립이 일어나는 성향을 촉진시키기 때문에 양자점의 선택적인 성장을 가능하게 해준다. 이를 위하여 지배방정식을 유도하는 과정과, 수치해석적으로 구한 해를 다음에서 설명하고자 한다.

2. 지배방정식 유도

먼저, 박막표면의 확산계수를 국소적으로 활성화시켰을 때에 성장하는 박막을 표현하기 위하여 지배방정식을 유도하였다. 예를 들어, Fig. 1 처럼 실리콘 기관위에 편평하게 증착된 실리콘-게르마늄 박막표면이 v_n 의 속도로 성장할 때에, 박막의 높이는 $h(x, y, t)$ 로 표현되며, 기관은 음의 반공간(half-space)인 $z < 0$ 에 해당된다. 여기서 박막은 탄성 연속체(elastic continuum)로 간주되며, 양자점이 자기조립되는 동안 전위(dislocation)의 생성은 없다고 가정한다.

질량플럭스(mass flux)는 필름의 화학퍼텐셜(chemical potential)의 기울기에 비례하므로 다음과 같이 기술될 수 있다:

$$\vec{j} = -\frac{D_s c_s}{k_b \theta} \nabla_s \chi \tag{1}$$

D_s 는 표면확산계수를, c_s 는 확산물질의 농도를, k_b 는 볼츠만(Boltzmann) 상수를, θ 는 절대온도를, ∇_s 는 표면기울기를, 그리고 χ 는 화학퍼텐셜을 뜻한다. 본 연구에서 고려하고 있는 화학퍼텐셜의 구성요소들은 아래와 같다.

$$\chi = [U - \gamma_F \kappa + \omega] \Omega \tag{2}$$

여기서 U 는 단위체적당 탄성변형에너지이며, 편평한 박막의 표면을 굴곡지게 하려는 성향을 나타낸다. 또한, γ_F 는 박막의 단위면적당 표면자유에너지를 뜻하며, 굴곡진 박막의 표면을 편평하게 성향을 갖는다. κ 는 박막의 표면곡률을, ω 는 습윤에너지(wetting energy)를, 그리고 Ω 는 원자 부피를 뜻한다. Freund⁽⁷⁾에 따르면 U 는 다음과 같이 표현된다.

$$U = \frac{2\mu(1+\nu)\epsilon_0^2}{1-\nu} \left[1 + \frac{\Delta\epsilon_{xx} + \Delta\epsilon_{yy}}{\epsilon_0} \right] \quad (3)$$

μ 는 전단탄성률(elastic shear modulus)를, ν 는 푸아송비(Poisson's ratio)를, ϵ_0 는 박막과 기판의 격자상수 차이에 기인하는 초기 변형률을 나타낸다. 그리고, 습윤에너지는 박막과 기판의 경계면에서 불연속적으로 변하는 재료의 물성치를 연속함수의 형태로 기술한다.⁽⁸⁾

$$\omega = \frac{-1}{\sqrt{1+|\nabla h|^2}} \frac{\gamma_{Si} - \gamma_F}{\pi} \frac{\delta}{\delta^2 + h^2} \quad (4)$$

γ_{Si} 는 기판의 표면자유에너지이며, δ 는 박막과 기판 사이에서 변화하는 표면에너지의 경계층의 천이구간 길이이다.

질량플럭스의 기울기로부터 필름표면이 진화할 때의 수직속도는 다음과 같다.

$$v_n = \frac{h_t}{\sqrt{1+|\nabla h|^2}} = -\Omega \nabla_s \cdot \vec{j} \quad (5)$$

기존의 연구들은 박막의 온도가 균일하다고 보았으므로 확산계수를 상수로 간주하였다.⁽⁹⁾ 그러나 본 연구에서는 레이저를 이용하여 표면을 국소적으로 가열시키는 경우를 착안하였으므로, 확산계수 D_s 는 더 이상 상수가 아니라 공간변수에 대한 함수로 고려된다. 따라서, D_s 를 아레니우스(Arrhenius) 식으로 표현할 수 있다.

$$D_s = D_0 \exp \left[-\frac{E_d}{k_b \theta} \right] \quad (6)$$

D_0 는 지수앞인자(pre-exponential factor)를, E_d 는 활성화에너지(activation energy)를 뜻하며, θ 는 박막의 표면온도를 의미한다. 이로부터 식 (5)는 아래와 같이 전개된다.

$$\frac{h_t}{\sqrt{1+|\nabla h|^2}} = -\Omega \nabla_s \cdot \vec{j} = -\Omega_s \nabla_s \cdot \left(-\frac{D_s c_s}{k_b \theta} \nabla_s \chi \right) \quad (7)$$

식 (7)은 다시 아래와 같이 기술된다.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \sqrt{1+|\nabla h|^2} \frac{\Omega_s c_s}{k_b} \left\{ \nabla_s \left(\frac{D_s}{\theta} \right) \cdot \nabla_s \chi + \left(\frac{D_s}{\theta} \right) \nabla_s^2 \chi \right\} \quad (8)$$

레이저 홀로그래피나 간섭계를 이용하여 θ 를 사인곡선적(sinusoidal) 함수의 형태로 제어할 때에, 함수 D_s/θ 는 다음과 같이 근사한다.

$$\begin{aligned} \frac{D_s}{\theta} &\approx \bar{D}_0 \{ 1 - A_D \cos(2\pi x/\lambda_D) \cos(2\pi y/\lambda_D) \} \\ &= \bar{D}_0 \hat{D}_s \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 \bar{D}_0 , A_D 와 λ_D 는 각각 D_s/θ 의 평균값, 진폭과 파장을 뜻한다.

식 (8)의 무차원화를 위하여 아래의 변수들이 적용되었다.

$$\begin{aligned} h &= \alpha H l \\ x &= lX \\ y &= lY \\ z &= lZ \\ t &= \tau T \\ \delta &= l\tilde{\delta} \end{aligned} \quad (10)$$

이 때, 특성길이를 뜻하는 l 은 표면에너지와 변형에너지밀도의 비율이며, α 는 박막의 특성두께와 특성길이의 비율을 의미한다. 또한, $\tau = l^4 k_b / \bar{D}_0 \gamma \Omega_s c_s$ 이다. 최종적으로 다음과 같은 비선형 지배방정식을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} &= \nabla_s \hat{D}_s \cdot \nabla_s \left(\tilde{\epsilon} - \nabla^2 H - \frac{r}{H^2} \right) \\ &+ \hat{D}_s \cdot \nabla_s^2 \left(\tilde{\epsilon} - \nabla^2 H - \frac{r}{H^2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 $\tilde{\epsilon} = \mathfrak{F}^{-1}[-(2\pi/\lambda_h)E\mathfrak{F}[H]]$ 는 변형에너지밀도(strain energy density)를 의미하는데, λ_h 는 박막표면의 초기섭동파장(initial perturbation wavelength)을, 그리고 \mathfrak{F} 는 푸리에변환(Fourier transform)을 나타낸다. 또한, $r = \Delta\gamma/\pi\gamma_F$ 은 습윤에너지의 강도를, 그리고 $\Delta\gamma = \gamma_{Si} - \gamma_F$ 는 기판과 필름의 표면에너지 차이를 뜻한다.

식 (11)을 살펴보면, 온도의 함수인 무차원 표면확산계수 \hat{D}_s 의 변화가 박막의 성장에 영향을 미침을 알 수 있다. 이렇게 유도된 지배방정식의 해를 수치해석적으로 구하고자 한다.

3. 수치해석

위에서 유도한 비선형 지배방정식의 해를 계산함에 있어 $H(X,Y,T)$ 에 관한 초기조건이 필요한데, 이는 박막의 초기섭동(initial perturbation)으로부터 얻을 수 있다. 예를 들어, 저압화학기상증착(low-pressure chemical vapor deposition, LPCVD)이나 분자빔 에피택시(molecular-beam epitaxy, MBE)를 이용하여 박막을 증착하였을때, 필름의 두께가 결정성장 모드의 임계두께보다 낮다고 한다면 박막은 압축 응력 하에서 편평한 표면을 유지할 수 있다. 그럴 경우 초기조건은 아래와 같다.

$$\overline{H}_0(X,Y) = H_0 + A_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_h} X\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_h} Y\right) \quad (12)$$

이 때에, H_0 은 필름의 평균두께를, A_0 은 박막의 초기섭동진폭을 나타낸다. 이는 근본적으로 Asaro-Tiller-Grinfeld(ATG) 섭동이론(perturbation theory)^(3,4)에 근거하고 있다.

다음의 물성치들을 대입하여 계산하였다: $H_0 = 0.32$, $A_0 = 0.001$, $\lambda_h = 3.0$, $\gamma_{Si} = 1.927 \text{ J/m}^2$, $\gamma_F = 2.220 \text{ J/m}^2$. 또한,

$$E = \frac{2\mu_F(1+\nu_F)(1-\nu_s)}{(1-\nu_F)\mu_s} \quad (13)$$

에 대하여 $\mu_s = 45.7 \text{ GPa}$ 와 $\mu_F = 40.5 \text{ GPa}$ 의 값을 적용하였다. 이는 실리콘 기판 위의 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 박막을 의미한다.

수치해석기법으로 유한차분법을 사용하였으며, 시간에 대하여 Gear's method(BFD 알고리즘)를 그리고 공간에 대하여 2 차정확도의 중앙차분법을 사용하였다. 영역의 가장자리에는 주기적 경계 조건을 부여하였다. 정상상태의 해를 구하기 위하여 각 시간단계에서 박막표면의 평균성장속도를 구하였으며, 만일 그것이 초기평균성장속도의 1% 미만이면 해가 수렴했다고 간주하였다:

$$\left. \frac{d\overline{H}}{dT} \right|_{normalized} = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{dH(X_i, T) }{dT} \right|}{\sum_{i=1}^n \left| \frac{dH(X_i, T_0) }{dT} \right|} \quad (14)$$

4. 결과 및 토의

먼저, 표면확산계수를 변조시키지 않은 경우의

해를 계산하였다. Tekalign 과 Spencer 의 안정성해석(stability analysis)⁽⁸⁾에 따르면 식 (12)를 초기조건으로 하였을 경우 박막은 성장하지 않아야 한다. 그 결과는 Fig. 2 에서 확인되는데, 박막표면은 초기조건과 동일하게 유지된다. 하지만, 레이저 간섭계로 박막의 표면에 사인곡선적 온도 구배를 형성하여 표면확산계수를 다음과 같이 제어하면 안정된 상태의 박막으로부터 양자점이 성장하는 것이 확인된다.

$$\hat{D}_s = 1.0 - 0.5 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_D} X\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_D} Y\right) \quad (15)$$

여기서 $\lambda_D = 3.0$ 은 표면확산계수의 변조과장을 뜻하며, 그 길이는 초기섭동과장과 일치한다. Fig. 3 이 보여주듯, 정상상태(steady-state)에서는 양자점의 형상을 가진 3 차원 표면을 갖는다. 중앙 지점 ($Y = 1.5$)에서의 단면을 Fig. 4 에 제시하였는데, 점

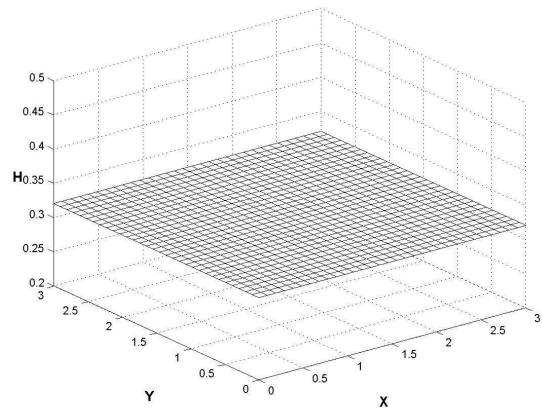


Fig. 2 The stable film does not grow and maintains a flat surface without the local diffusivity modulation

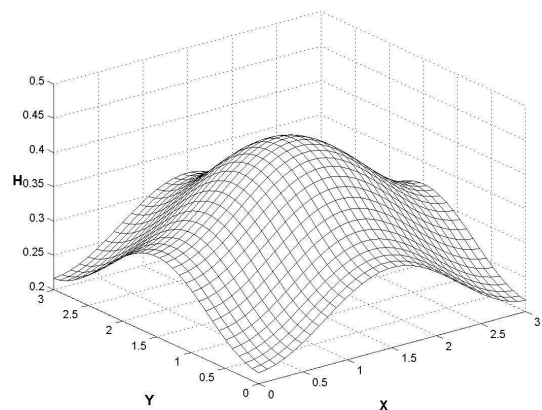


Fig. 3 Upon the local enhancement of surface diffusivity the initially flat and stable film grow and self-assembles a quantum-dot

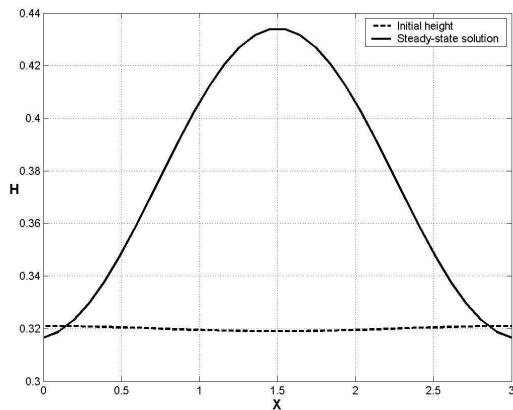


Fig. 4 A cross-section of the wavy surface at a steady-state along $Y=1.5$ of Fig. 3

선은 자기조립이 일어나기 전의 박막표면을, 그리고 실선은 양자점이 성장한 후의 박막표면을 나타낸다.

결과가 내포하는 의미는 다음과 같다: 편평한 표면을 갖는 박막을 국소적으로 가열하면 자기조립이 시작되며, 박막이 안정상태에 있다 하더라도 국소확산계수의 활성화로 원하는 지점에만 양자점을 성장시킬 수 있다. 따라서, 자기조립 기법이 갖지 않는 공간적 선택성에 대한 해결방안을 제시한다.

5. 결론

본 연구에서는 표면확산계수의 국소적 활성화를 통한 실리콘-게르마늄 양자점의 성장을 시뮬레이션하였다. 3 차원 공간상에서 자기조립의 과정을 표현하는 비선형 지배방정식을 유도하였고, 그 해를 수치해석적으로 구하여 국소확산변조의 영향을 고찰하였다. 연구결과는 안정상태의 박막을 섭동시켜 자기조립을 개시할 수 있음을 증명한다. 필름 표면의 국소부위에 선택적으로 구조물을 형성

할 수 있으므로 이는 자기조립 패턴이 내재적으로 지닌 불규칙성을 해결할 대안을 제시한다.

참고문헌 (References)

- (1) Yu, B. and Meyyappan, M., 2006, "Nanotechnology: Role in Emerging Nanoelectronics," *Solid State Electronics*, Vol. 50, No. 4, pp. 536~544.
- (2) Hull, R. and Bean, J. C., 1999, *Germanium Silicon: Physics and Materials*, Academic press, London.
- (3) Asaro, R. J. and Tiller, W. A., 1972, "Interface Morphology Development during Stress Corrosion Cracking: Part I. Via Surface Diffusion," *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, No. 7, pp. 1789~1796.
- (4) Grinfeld, M. A., 1986, "Instability of the Interface Between a Non-hydrostatically Stressed Elastic Body and a Melt," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Vol. 290, pp. 1358~1363.
- (5) Srolovits, D. J., 1989, "On the Stability of Surfaces of Stressed Solids," *Acta Metallurgica*, Vol. 37, No. 2, pp. 621~625.
- (6) Gao, H. J., 1994, "Some General Properties of Stress-driven Surface Evolution in a Heteroepitaxial Thin Film Structure," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 42, No. 5, pp. 741~772.
- (7) Freund, L. B., 1995, "Evolution of Waviness on the Surface of a Strained Elastic Solid due to Stress-driven Diffusion," *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 32, No. 6-7, pp. 911~923.
- (8) Tekalign, W. T. and Spencer, B. J., 2004, "Evolution Equation for a Thin Epitaxial Film on a Deformable Substrate," *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, No. 10, pp. 5505~5512.
- (9) Kukta, R. V. and Freund, L. B., 1997, "Minimum Energy Configuration of Epitaxial Material Clusters on a Lattice-mismatched Substrate," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 45, No. 11-12, pp. 1835~1860.