

PLA법에 의한 Si 미립자 제작

Fabrication of various Si particle by Pulsed Laser Ablation

김민성^{*}, Mamoru Yoshimoto^{**}, Hideomi Koinuma^{**}
(M.S. Kim^{*}, M.Yoshimoto^{**}, H. Koinuma^{**})

Abstract

We study the feasibility of synthesizing Si particles using PLA method. In the previous studies, it was possible to control the size of Si nanoparticles by the He gas pressure. In this study, we fabricated sub-micron size Si particles with various shapes such as conical, hexagonal, and ring by controlling not only the ambient gas pressure but also the laser energy density. Furthermore, we found that the conical Si particles were uniform-sized and had step shape when observed from FE-SEM and AFM. The conical Si particle has the same crystal structure as the bulk single crystalline Si by the analysis of the Raman scattering.

It is shown that the relationship between the laser energy density and the He gas pressure inside the chamber affects the shape of the Si particle.

Key Words: conical Si particles, pulsed laser ablation

1. 서 론

Si 미립자로부터의 가시발광현상은 Si계의 발광소자를 실현하는 응용뿐만 아니라, nano size의 구조에서의 전기적, 광학적인 새로운 물성 발견에 더욱 흥미가 깊다. Pulsed Laser Ablation(PLA)법에 의한 Si nanoparticle로부터의 강한 가시발광현상¹⁾이 보고된 이후, PLA법은 청정상태의 Si nanoparticle 제작에 널리 이용되어지고 있으며, PLA법에 의한 Si 입자의 nano size의 제어 가능 및 발광현상에 대한 보고가 되고 있다²⁾.

이전 연구에서 PLA법에 의한 다양한 He 가스분위기 압력 하에서 nano size의 균일한 구형의 Si particle 제작 및 이 Si nanoparticle과 C₆₀ 반응에 의한 실온에서의 녹색발광현상을 보고했다³⁾.

본 연구에서는 PLA법에 의한 He 가스 분위기 압

력과 엑시머 레이저의 에너지 밀도의 제작조건의 변화에 따른 각종 size의 Si particle 제작 및 그의 형성과 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

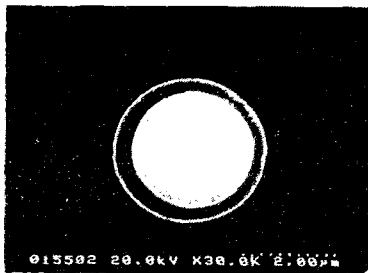
본 실험은 KrF 엑시머 레이저(248nm)를 이용한 펄스 레이저 증착장치를 사용했다. Si particle 제작을 위한 Si target(Si: P-type 111면)은 Si 표면상의 자연 산화막과 불순물 제거를 위해 수소 terminate 처리를 하였다. 기판은 수소 terminate 처리한 실리콘 웨이퍼와 어닐링 처리에 의한 원자층 step(4Å)을 가지는 초평탄한 사파이어 기판(R면)⁴⁾을 사용하였다. 엑시머 레이저(주파수:1~5Hz, 에너지 밀도: 약 2~7J/cm²)를 압력 1 x 10⁻⁶ ~200m Torr의 He 분위기 중에서 target에 수초 동안 조사하여 실온상태의 기판 위에 증착하였다. Si particle을 제작시 기판의 영향을 살피기 위해 사파이어와 Si 기판을 0.5x1cm를 나란히 하여 1x1cm의 크기로 기판 홀더에 동시에 장착하였다. 형성된 Si particle의 크기, 표면상태를 살펴보기 위해 AFM, FE-SEM 분석을 했다. Si

* : 동명정보대학교 정보통신공학과
(부산시 남구 용당동 535,
Fax: 051-629-7249
E-mail : minsung@tmic.tit.ac.kr)

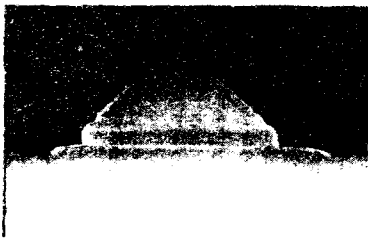
particle의 내부구조 해석에는 Ar+ Laser(514.5nm)로 분해능이 1cm^{-1} 인 마이크로 단위의 크기의 미세한 부분까지 분석 가능한 마이크로 라만 분광법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

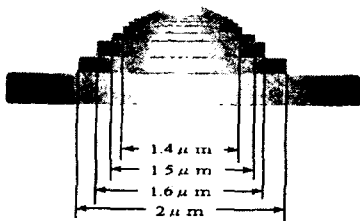
PLA법에 의한 Si 증착시 He 압력 분위기에 따른 Si particle의 입자 형상을 알아보기 위해 1×10^{-6} ~ 200m Torr의 He의 다양한 분위기 하에서와 레이저의 에너지 밀도를 $2 \sim 7\text{J}/\text{cm}^2$ 변화 시켜가면서 Si particle을 제작하여 에너지 밀도의 변화에 대한 입자의 형상을 살펴보았다.



(a)



(b)



(c)

그림 1. He 200m Torr에서 제작한 원추형 Si particle SEM 사진 (a)평면도 (b)측면도 (c)모형도

그림 1은 레이저의 에너지 밀도가 $5 \sim 7\text{J}/\text{cm}^2$ 변화를 주며, 200mTorr의 He 분위기 하에서 수소 terminate 처리된 Si 기판 위에 5초간 증착시킨 Si particle의 FE-SEM($6\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) 사진이다. Si 기판 위에 형성된 Si particle은 원추형 모양으로 균일하게 형성되어 있다. SEM사진의 그림 1a(평면도)와 그림 1b(측면도)에서 보는 바와 같이 원형의 원반 위에 원추형의 Si particle이 놓여져 있는 모양으로 각 층이 step으로 이루어져 있음을 알 수 있다. SEM 사진에서 원추형 Si particle의 크기를 측정된 결과, 최하층($4.5\mu\text{m}$)을 제외한 1th. layer(R로 표시)의 직경이 약 $2\mu\text{m}$ 이며, 전체높이가 약 $1.5\mu\text{m}$ 이었다. 그림 1.c와 같이 원추형 Si particle의 각 step을 도식화하였다. 1th. layer(R) 약 $2\mu\text{m}$ 를 기준으로 하여, 2th. layer(r1)는 $1.6\mu\text{m}$, 3th. layer(r2)는 $1.5\mu\text{m}$...등으로 측정되었으며, 2th. layer(r1)부터는 $0.1\mu\text{m}$ 씩 일정하게 직경이 감소했다. 또한, 각 스텝별 직경의 크기를 1th. layer(R) 기준으로한 식을 $r/R = r(x)/R$ 로 놓고 비율계산을 하면 $r1/R=1.6/2=0.8$, 0.75 , 0.65 ...의 값으로, 일정한 크기의 비율로 감소하는 경향을 보였다.

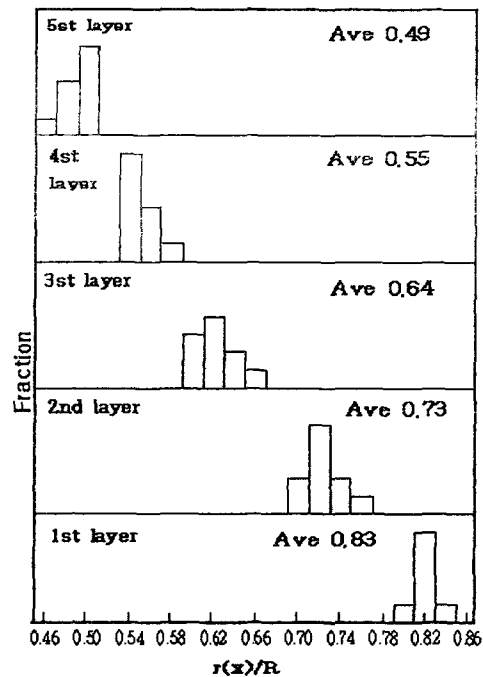
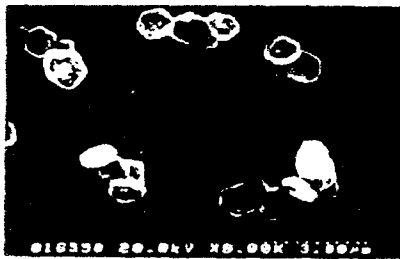


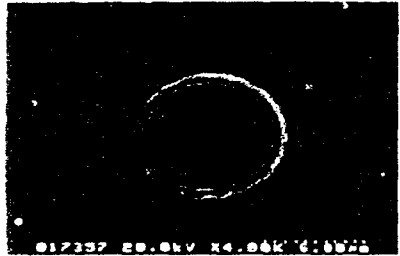
그림 2. 사파이어 기판 위의 원추형 Si particle에서 표본 추출한 각층의 직경의 분포도

그림2는 Si 기판 위에 형성된 많은 원추형 Si particle 중에서 10개를 표본 추출하여 각각의 각층별의 직경을 측정하여 평균화 시켜서 직경의 분포를 나타낸 결과이다. 각 step별의 분포 평균치와 한 개의 원추형 Si particle에서 실제 측정치와 거의 일치 함으로써 기판 위에 형성된 Si particle은 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 사파이어 기판 위에 증착한 원추형 Si particle도 같은 결과를 얻었다.

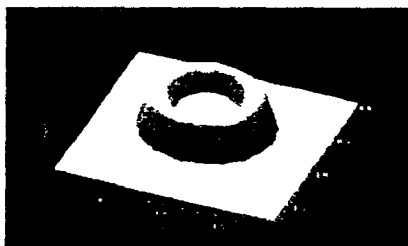
그림 3.a 는 레이저 에너지 밀도가 2~3J/cm²사이에서 200mTorr에서 제작한 Si particle에 대한 입자의 FE-SEM(12μm x 9.6μm)사진이다. 그림 3.a에서와 같이 사파이어 기판 위에 육각형(Hexagonal)의 형상



(a)



(b)



(c)

그림 3. 200m Torr에서 제작한 Si particle 입자의 (a) 육각형, (b)링형 SEM사진과 (c)AFM사진(링형)

이 무질서하게 결집한 형태로 관찰되었다. SEM사진에서의 육각형 Si particle의 평균입자 크기가 약 100Å 정도이었다.

그림 3b, c는 레이저의 에너지 밀도를 5~7J/cm² Si 기판 위에 5초간 증착시킨 링형 Si particle의 FE-SEM(그림 3.b, 6μm x 5μm) 사진과 AFM사진(그림 3.c)이다.

FE-SEM과 AFM사진에서 링 구조의 형태의 외경이 7.4μm, 내경이 6μm인 입자형태를 가진 Si particle이 관찰되었다.

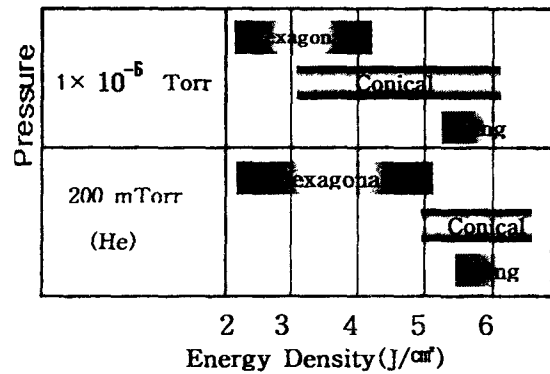


그림 4. Si particle의 형상과 레이저 에너지 밀도와 의 관계

레이저 에너지 밀도와 He 분위기 압력의 변화에 따른 Si particle의 형상을 그림 4에 나타내었다.

그림4에서 보는 바와 같이 압력 1 x 10⁻⁶에서 또는 200m Torr의 He 분위기 하에서 제작된 Si particle의 육각형, 원추형, 링형의 형상들은 레이저 에너지 밀도와 밀접한 관계를 나타내고 있다. 비교적 낮은 에너지 밀도에서 육각형 구조가 주로 나타나고 있으며, He 분위기 압력이 높거나 낮은 상태와 상관없이 형성됨을 보여준다. 200m Torr He분위기 상태에서 제작된 Si particle은 에너지 밀도가 높은 경우에 원추형과 링형이 주로 나타나고 있다. 이러한 제작조건의 변화에 의해 제작된 각종 Si particle의 형상들은 laser ablation되는 과정에서 일어나는 현상에 따른 것으로 해석된다.

laser ablation에 따른 입자의 증발 거동에 대한 메커니즘은 아직 확실하게 밝혀지지 않고 있어, Si nanoparticle의 성장과정에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다^{5,6,7,8)}.

일반적으로는 laser ablation에서의 laser 광과 target과의 상호작용은 광 흡수에 의한 가열에서 표

면이 용융·증발하고 다광자적 이온화를 동반하며 다량의 에너지를 가진 플라즈마가 폭발적으로 팽창하여 기판에 증착된다고 알려지고 있다⁹⁾. 또한, Kasuya¹⁰⁾는 laser ablation시 레이저의 강도가 낮은 경우와 높은 경우로 보고하고 있는데, 레이저의 강도가 낮은 경우는 레이저 조사에 따라서 용접근방에 달한 표면의 원자가 하나씩 개별적으로 증발하는 열 증발 모델¹¹⁾과, 레이저 강도가 높을 경우에는 증발속도에 비해서 급격하게 여기가 일어나면서 표면원자가 개별적으로 증발할 수 있는 시간이 없이 원자가 엉기면서 cluster 형태로 방출된다는 cluster 모델을 제시하고 있다¹²⁾.

본 실험에서의 Si particle의 형성과정은 레이저의 높은 에너지가 Si target 표면에 조사되어 Si cluster가 용융된 상태에서 액상 또는 기상으로 날아가 실온상태의 기판 위에 순간적으로 냉각되어 응축되는 과정을 거치게 되는 것으로 추정하고 있다.

육각형 Si particle은 그림4의 낮은 에너지 밀도 상태에서 육각형 Si particle의 생성범위가 넓게 나타나고 있다. 이는 Kasuya의 열 증발 모델로 부터 레이저 강도가 낮아 원자가 개별적으로 증발하여 기판표면에 도달하여 확산함으로서 기판의 결정구조의 영향을 받는 에피택셜 성장을 하는 것 같다. 그리고 200m Torr He 압력상태에서 알 수 있듯이 He 분위기 압력이 높을 때는 기판에 도달하는 Si 입자가 He 입자와의 충돌에 의해 운동 에너지가 떨어지게 되어 평균자유행정이 짧아지고 그로 인해 약100Å의 nano size의 입자의 형성이 되는 것으로, 이미 보고한 He 분위기에 의한 Si 입자 제어의 실험결과³⁾를 따르는 것으로 볼 수 있다.

약 2 μ m정도 크기의 원추형 Si particle은 진공도(1×10^{-6} Torr)가 높은 상태와 비교적 높은 에너지 밀도에서 Si cluster가 용융된 액상상태에서 He 가스의 충돌이 없이 기판에 도달하여 응축되므로 기판표면에서 원자의 확산과는 관계가 없는, 즉 기판의 결정구조에는 큰 영향을 받지 않고 응축된 원추형 형상을 갖게되고, 200m Torr에서는 He 가스의 충돌에 의한 방해로 생성되지 못하다가 높은 에너지 밀도에 의해서 생성되는 것으로 사려된다. 이러한 원추형 Si particle의 형성과정은 평형상태에 도달하기 전에 표면 에너지가 최소로 되는 원형의 모양이 안정적인 구조이므로 일정한 비율로 원형이 작아지면서 각 step별 구조를 이루어지게 된다고 추정할 수 있다.

링 형태의 Si particle은 압력과 관계없이 높은 에너지 밀도에서만 생성되는 것을 알 수 있다.

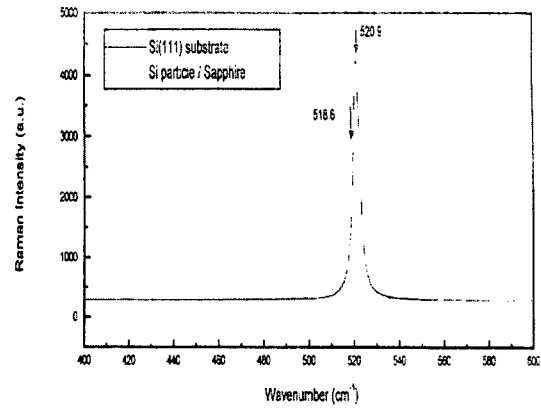


그림 5. 수소 처리된 Si 기판과 사파이어 기판 위의 원추형 Si particle의 라만 스펙트럼

마이크로 크기의 원추형 Si particle의 미세한 입자를 현미경으로 관찰하면서 Ar 레이저를 마이크로 단위로 집속하여 분석이 가능한 마이크로 라만 분광법으로 Si 내부 구조해석을 하였다.

그림 5는 증착된 Si의 결정성을 알아보기 위해 수소 terminate를 시킨 Si 기판과 사파이어 기판 위의 원추형 Si particle의 라만 스펙트럼이다. 일반적으로 Si 결정의 라만의 특징적인 피크는 520cm^{-1} 근처의 TO phonon의 피크를 나타낸다. 그림 5에서 보는데와 같이 수소 처리된 Si 기판의 520.9cm^{-1} 강한 피크는 Si-Si 결합에 기인하는 전형적인 피크이다. 사파이어 기판 위에 증착한 원추형 Si particle은 518.6cm^{-1} 에 나타내고 있다. 피크의 형태는 대칭적이고 원추형 Si particle 샘플에서의 FWHM (full-width-at-half-maximum)는 약 4.2cm^{-1} 로, Si 기판의 3.5cm^{-1} 보다 약간 넓고 강도는 약해져 있다. 원추형 Si particle과 기판 결정 Si의 라만 피크의 위치 차이가 2.3cm^{-1} 정도이며, 결정 Si의 실온에서 수치는 519 와 522cm^{-1} 사이로 (대략 $1.5 \pm 0.5\text{cm}^{-1}$) 다양하다¹³⁾.

입자의 직경에 의한 라만 분석에 의하면^{14,15)}, Si cluster의 라만 스펙트럼 분석에서 입자의 직경이 약 220Å 정도가 되면, 격자진동이 고체와 같은 고체 결정의 Si의 특징적인 강한 피크(520cm^{-1})를 나타낸다. 입자의 직경이 이보다 작아질 경우는 고체 결정 Si의 피크에서 점차적으로 blue shift가 일어나게 된다. 100Å 이하의 cluster에서는 cluster 표면의 비조화성으로 인한 큰 격자진동에 의한 고체 결정 Si의 피크를 소실하게 되며, amorphous Si과 같은

480cm⁻¹ 근처의 폭넓은 피크로 나타난다. 원추형 Si particle은 입자 크기가 약 2 μ m 정도로 입자직경이 220Å보다는 충분히 입자의 크기가 크고, amorphous Si과 같은 폭넓은 피크가 나타나지 않아 고체 결정 Si과 같이 결정성이 좋은 것으로 분석됐다.

본 실험에서 제작된 원추형 Si particle 및 각종 형태의 Si particle의 형성은 Si nanoparticle 제작과정과 마찬가지로 형상 및 크기 제어는 분위기 압력 뿐만 아니라, 레이저 에너지 밀도 변화에 깊은 관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

PLA법에 의한 Si particle 제작에 있어서 He 가스 압력 조절과 레이저 에너지 밀도에 의한 Si particle의 크기 제어가 가능하며, sub-micron 크기의 각종 형상의 육각형, 원추형, 링형 Si particle 제작이 가능하였다. 그 중 He 200m Torr 압력 하에서 증착된 사파이어 기판 위의 원추형 Si particle의 평균입자 직경이 약 2 μ m 정도로 균일하게 형성되는 것을 확인하였다. 또한, 라만 분석 결과에 의하면 원추형 Si particle은 고체 Si 결정과 같이 결정성이 좋았다.

향후, 마이크로 단위의 크기를 가지는 원추형 Si particle에서의 발광특성에 대한 고찰이 필요하다. 응용적인 측면에서 이러한 원추형 Si particle은 근접장광 측정용 probe에 사용되는 optical fiber 대신으로 사용할 수 있는 가능성이 있다.

참고 문헌

[1] C. Wen, et. al., Synth. Met., 108, pp534-538. 1997
 [2] T. Yoshida, et. al., App. Phys. Lett., 68(13), pp1772-1774. 1996
 [3] 김민성, H. Koinuma, 전기전자재료학회, Vol.13, No.1, 598, 2000
 [4] M. Yoshimoto, et. al., App. Phys. Lett., 67(18), pp2156-2617. 1995
 [5] 牧村哲也, 國井康彦, 村上浩一: 表面, 34, 467 (1996)
 [6] K. Muarkami, et. al, Applied Surface Science 127-129, 368, 1998
 [7] T. Oyanagi, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 33, pp 2586. 1994
 [8] J. Muaramoto, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L563, 1997
 [9] S.R. Foltyn, et. al., Mater. Rec. Soc. Symp. Pro. 191, pittsburgh, PS, pp. 205 (1990)
 [10] A. Kasuya: 應用物理, 64권, 6호, 561-564, 1995

[11] J.F Ready: Effects of High Power laser Radiation, Chap.4, (Academic, New York, 1971)
 [12] A. Kasuya, et. al Materials Reserch Society Symposia Proc., Vol. 129, 365 (North, Hollad, 1989)
 [13] D. Bimberg, et al., in: O. Madelung, et al. (Eds.), Numerical Data and functional relationships in science and technology, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17a, Springer, Berlin, p. 72, 1982
 [14] T. Okata, T. Iwaki, H. Asahara, K. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn., 54, 1173 (1985)
 [15] T. Matsumoto, et. al., App. Phys. Lett., 64(2), pp266-268. 1994