

200°C의 저온에서 PECVD 기법으로 성장한 SiN_x 박막의 열처리에 따른 광학적 특성 변화 규명

이경수^a · 김은점^b · 손대호^a · 김정호^a · 임태경^a · 안승만^a · 박경완^{a,b,*}

^a서울시립대학교 나노과학기술학과, 서울 130-743

^b서울시립대학교 나노공학과, 서울 130-743

(2010년 10월 27일 받음, 2010년 11월 5일 수정, 2010년 11월 10일 확정)

SiN_x 박막을 200°C의 저온에서 SiH₄ 가스의 흐름 비율을 바꾸어 가며 PECVD 기법으로 성장하였다. 시료의 광 특성을 규명하기 위하여 상온 광 발광 스펙트럼을 측정하였다. 성장 시 SiH₄ 가스의 흐름 비율이 증가함에 따라 시료의 발광 최대치 파장이 장파장으로 이동하였으나, SiH₄ 가스의 흐름 비율과 무관하게 모든 시료에서 1.8, 1.9, 2.2, 2.4, 그리고 3.1 eV 에너지의 발광 현상을 관찰하였다. N₂, H₂, 그리고 O₂ 가스 분위기에서 후열처리를 거친 후, 발광 스펙트럼의 변화를 조사하였다. 열처리 후의 발광 세기는 증가하였고, 특히, H₂ 및 O₂ 가스 열처리로 인하여 발광 최대치 파장이 단파장으로 이동하였으나, 특정한 파장에서 발광효과는 여전히 존재하였다. 발광 메커니즘에 대하여, SiN_x 박막의 에너지 갭 내에 Si와 N 원자의 비결합 결합에 의한 에너지 준위 모델을 설정하였고, 이 에너지 준위의 천이에 의한 발광으로 이해하였다. 그리고 저온에서 성장한 SiN_x 박막의 발광 효과는 앞으로 구부러짐이 가능한 Si 계 광소자 개발 가능성을 보여주고 있다.

주제어 : 광 특성, 실리콘 나이트라이드, 실리콘 나노점, 비접합 결합, 결합, 플라즈마 화학기상 증착법, 광 발광, 저온 성장, 열처리

I. 서 론

현재, 실리콘(Silicon; Si) 기반의 광전소자는 다양한 응용에 대한 기대와 Si 전자소자와의 결합을 통한 Si 광전 집적회로의 구현 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다 [1-3]. 광전 소자의 응용으로 자체 발광의 디스플레이와 광통신용 소스가 거론되고 있으며, Si 광전 집적회로는 Si의 발광 특성과 전계 전류 특성을 혼합하여 나타나는 다기능성을 이용하고자 하는 특징이 있다. 기존의 Si 벌크는 간접천이형 반도체 특성을 가지고 있기 때문에 임의의 에너지 준위 역이(excitation) 기법으로도 가시광선 및 적외선을 방출하는데 어려움이 있었으나, 근래에 이르러는 나노미터 크기의 여러 가지 Si 구조에서 효율적으로 빛을 방출하는 것이 여러 차례 보고되고 있다 [3-5]. 이는 물질의 나노미터 크기에서 나타나는 양자역학적 구속효과와 이러한 크기 구속에 따른 전자 및 홀의 위치 불확실도(uncertainty)의 감소에 의한 것으로, 전자/홀의 웨이브 벡터(wavevector)의 불확실도의 증가로 이어져 전자-홀 쌍의

직접천이형 발광 재결합(radiative recombination) 효율이 높아지며, 이에 의하여 가시광선 및 적외선의 방출효율을 증가시키는 효과에 기인한 것으로 보고되고 있다.

Si계 유전체 박막 물질에서 박막 물질의 선택과 다양한 형성 기법에 따라 발광 효과를 규명하고 있으며, Si 나노점을 포함하는 SiO₂ [3-7] 및 Si₃N₄ 박막 [8,9], Si/SiO₂ 다층 박막 [10,11]에서 가시광선 방출의 연구 결과가 보고되고 있다. 이러한 유전체의 형성 방법으로, Si 산화물에 Si 이온 주입 방법 [6,7], Si 과포화 유전체 박막을 위한 플라즈마 증착법 [8,9,12,13], 이온 빔 또는 화학 기상 증착법 [14-17], 레이저 기화 증착법 [18], 그리고 다층 Si/Si 산화물 형성의 스퍼터링 기법 [10,11]이 사용되고 있다. 이러한 방법으로 생성된 Si계 유전체 박막에서 빛의 방출은 Si 나노구조의 양자역학적 효과가 주된 원인으로 생각하고 있다. 그러나 일부 플라즈마 화학기상 증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD)에 의해 증착된 SiN_x 박막의 경우 가시광선 발광의 원인이 박막 내의 결합이라는 연구 결과도 보고되었다 [19,20]. 특히 PECVD

* [전자우편] kwpark@uos.ac.kr

기법으로 증착한 SiN_x 박막의 경우 다량의 Si와 N 원자의 비결합 본드(dangling bond) 및 ≡Si-Si≡ 결합 등이 밴드갭 내에 결합 상태로 존재하고 있다는 것이 잘 알려져 있다 [21-23]. 이와 같은 결합의 에너지 준위들은 전자의 에너지 천이를 통하여 가시광선 발광 효과를 나타낼 가능성이 매우 크다 [24,25].

한편, 앞으로 구부러짐이 가능한 전자/광소자의 개발을 위하여 Si 및 소자에 필요한 Si 계 유전체의 저온 성장 기법이 많이 연구되고 있는데, Si 박막 트랜지스터를 플라스틱 기판에 구현하고자 하는 Si와 SiN_x 박막의 저온 성장 기법 연구도 그 중 하나이다 [26]. 본 실험에서는 구부러짐이 가능한 Si 계 광소자의 구현을 위하여, 200°C의 저온 기판 온도에서 PECVD 기법에 의해 SiN_x 박막을 성장하였다. SiH₄와 N₂ 원료 가스 흐름량 변화에 따른 박막의 가시광선 발광 특성을 측정하였으며, 박막의 발광효율을 증가시키기 위하여 N₂, O₂, 그리고 H₂ 가스 분위기에서 후열처리(post annealing)를 거친 다음 발광 특성의 변화를 조사하였다. 그리고 발광 메커니즘에 관하여, Si 나노구조의 양자역학적 효과를 비교 설명하고, 기본적으로는 SiN_x 박막 내의 결합 에너지 준위 간의 천이로 설명하였다. 본 실험에서 Si 계 발광 유전체 물질로 SiN_x를 선택한 이유는 SiN_x의 밴드갭(~5 eV)이 SiO₂의 밴드갭(9 eV)보다 작기 때문에 후에 전계 발광소자의 형태에서 유전체 박막에 전자/홀 투입에 있어서 SiN_x가 더 효율적이라고 예상하기 때문이다.

II. 실험

SiN_x 박막은 (100)방향의 p-형 Si 기판(0.02 Ωcm) 위에 질소 N₂(99.9999%)와 SiH₄ 가스(아르곤(Ar)으로 5% 희석)를 반응 가스로 하여 PECVD 기법으로 증착하였다. 증착조건은 증착압력 500 mTorr, 증착온도 200°C, rf 증착과워 20W, 그리고 증착 시간은 30분 이었다. 본 실험에서는 4 개의 SiN_x 박막 시료가 각기 다른 반응 가스 흐름 비율 [R=5%×SiH₄(sccm)/N₂(sccm)]로 증착하였고, 그 두께는 시료마다 약간의 차이는 있으나 약 300 nm였다. 반응가스의 흐름 비율에 따라 샘플을 S1, S2, S3, S4로 각각 명명 하였으며 이는 Table 1에 정리되어 있다. 시료 번호의 숫자가 클수록 SiH₄의 흐름량이 많게 되어 시료에서 Si의 성분량이 많아짐을 예상할 수 있다.

Table 1. Flow rate and flow ratio of the SiH₄/N₂ gases used for SiN_x thin film preparation in PECVD system.

Sample name	S1	S2	S3	S4	
Flow rate (sccm)	N ₂	6.0	6.0	6.0	6.0
	SiH ₄ (5% diluted in Ar gas)	6.0	6.7	8.0	9.2
Flow ratio; R (%)	5%×[SiH ₄ /N ₂]	5.0	5.6	6.7	7.7

증착 후, 각 시료는 열처리 전기를 이용하여, N₂, O₂, 그리고 H₂ 가스 분위기에서 열처리하였다. N₂ 열처리는 N₂ (99.99%) 가스를 흘려주며(2,000 cc/min) 990°C까지 온도를 올리고, 1시간 동안 온도를 유지시킨 후 온도를 다시 상온으로 낮추었다. O₂ 열처리는 N₂ (99.99%) 가스를 흘려주면서 990°C까지 온도를 올린 후 2분 동안 O₂ (99.99%) 가스를 2000 cc/min로 흘려주면서 온도를 유지시켰다. 이후 N₂ (99.99%) 가스를 흘려주면서 온도를 다시 상온으로 떨어뜨렸다. 마지막으로 H₂ 열처리는 H₂ (Ar에 5%로 희석) 가스를 흘려주면서(1,000 cc/min) 온도를 200°C까지 올리고 30분 동안 온도를 유지시킨 후 상온으로 온도를 낮추었다. 열처리 전의 시료와 이와 같은 증착 후열처리 과정을 거친 시료들을 He-Cd 레이저(325 nm)를 역이 소스로 사용하여 상온에서 광 발광(Photoluminescence; PL)스펙트럼을 측정하였다. 또한 열처리 후의 표면 상태를 AFM (Atomic Force microscope)로 관찰하였으며, 시료의 구조 및 재료적 물성 분석을 위하여 FE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscope; Tecnai G² F30 S-Twin (300 kV)) 이미지 관찰을 시도하였다.

III. 실험 결과 및 분석

PECVD 기법으로 증착한 SiN_x 박막은 후열처리를 거치지 않았어도 강한 광 발광 특성을 보여주고 있다. Fig. 1(a)는 증착된 박막의 350~950 nm 영역에서 광 발광 스펙트럼을 보여준다. SiH₄ 가스의 흐름량이 증가할수록 광 발광 스펙트럼의 최대값 파장 위치가 장파장으로 이동함을 볼 수 있다. 또한, 광 발광의 세기는 R이 6.7%인 시료에서 가장 큰 값을 나타냈으며, 이 때 최대값 파장은 576 nm이다. 이미 알려진 바와 같이 나노미터 급 크기의 Si 입자들은 양

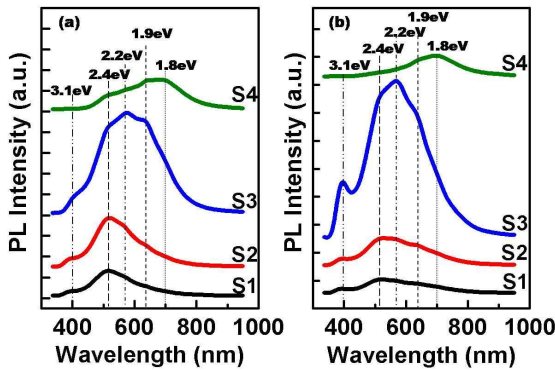


Figure 1. Photoluminescence spectra of as-deposited SiN_x thin films (a) and N_2 -annealed films (b).

자구속 효과에 의하여 그 크기에 따라 광 발광 파장이 변화하게 되는데, 크기가 클수록 광 발광 파장이 장파장으로 이동한다 [8,9]. 결과적으로 SiH_4 가스의 흐름량이 증가함에 따라 증착한 SiN_x 박막 내의 Si 나노입자의 크기가 증가한다고 생각할 수 있으며, SiH_4 가스의 흐름량에 따른 시료의 광 발광 스펙트럼의 변화 특성은 증착한 SiN_x 박막 내의 Si 나노입자의 생성과 양자구속 효과에 기인한다고 가정할 수도 있다.

한편, PECVD 기법으로 증착한 SiN_x 박막의 경우, 박막 내의 여러 가지 결합에 의한 광 발광 특성이 보고되고 있다 [19,20,23-25,27,28]. 예를 들면, 비정질 SiN_x 박막 내에 Si와 N의 비결합, Si-Si 결합, N-N 결합 등의 결합이 존재하고, 그 결합들의 에너지 준위 사이의 상태 천이에 의하여 광 발광 효과 가능성을 볼 수 있다. 통상적인 Si 나노입자에서 양자구속 효과에 의한 광 발광 스펙트럼의 모양을 살펴보면, Si 나노입자의 크기에 따라 피크 위치가 결정되고, 대개 특이점이 없는 가우시안 형태와 유사한 모양을 갖게 된다. 그러나 본 실험에서 측정된 광 발광 스펙트럼은 Fig. 1(a)에서 나타난 바와 같이 여러 개의 피크로 구성되어 있음을 알 수 있었으며, 대표적으로, 증착 그대로인 S3 시료의 광 발광 스펙트럼을 여러 개의 피크로 분해하여 그 성분별로 Fig. 2에 나타냈다. 분해된 피크의 위치는 1.8, 1.9, 2.2, 2.4, 그리고 3.1 eV이다. 그리고 이러한 피크들이 SiH_4 가스의 흐름량에 무관하게 증착한 모든 시료에서 잘 나타나고 있다.

Fig. 1(a)와 Fig. 2의 스펙트럼에서 나타난 여러 개의 피크를 포함하고 있는 광 발광 특성이 박막 내의 Si 나노입자에 의한 것인지 또는 이러한 결합에 의한 것인지 규명하기

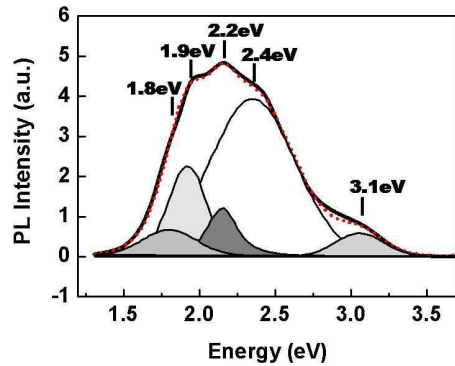


Figure 2. Decomposition of the Photoluminescence spectrum of S3. The thick line and dots represent the measured and fitted data, respectively.

위하여, N_2 가스 분위기에서 열처리를 하여 광 발광 특성의 변화를 살펴보았다. 그 결과는 Fig. 1(b)에 잘 나타나 있다. 열처리 후에도 모든 시료에서 피크 위치는 변화가 없었으며, 강도 면에서는 S3의 크기가 약 2배 정도 증가하였고, 나머지 시료들의 경우 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 만일, N_2 가스 분위기에서 고온 열처리 과정이 SiN_x 박막 내의 Si 원자를 SiN_x 성분으로 전환을 유도하여 박막 내의 Si 나노입자의 크기가 줄어들고, 양자구속 효과가 작용한다면, 이 열처리 후의 광 발광 피크의 위치는 단파장으로 변화하여야 하는데, 이러한 단파장 변화를 관찰할 수 없었다. 또한, 통상의 Si 나노입자의 양자구속 효과에 의한 광 발광 스펙트럼은 0.7 eV 정도의 넓은 에너지 반치 폭을 갖는 반면, Fig. 2의 각 피크의 에너지 반치 폭은 대략 0.2~0.5 eV 정도이다. 이와 같이 여러 개의 피크를 갖는 스펙트럼의 모양, N_2 가스 고온 열처리 후 피크 파장의 무변화, 그리고 각 피크의 반치 폭을 고려할 때 본 실험에서 성장한 SiN_x 박막의 광 발광 효과는 박막 내의 여러 가지 결합의 에너지 천이에 의한 현상으로 생각한다.

그동안 SiN_x 박막 내의 여러 가지 결합에 대하여 많은 이론적/실험적 연구가 수행되어 그 결합들에 대한 원자 및 원자 사이의 결합 상태가 제안되었다 [21-25,27-30]. 그러나 SiN_x 박막의 에너지 갭은 원자들의 조성 비 및 제작 공정 등에 따라 4.5~5.5 eV의 값으로 주어지기 때문에, 결합의 에너지 준위, 컨덕션 밴드(conduction band), 그리고 발렌스 밴드(valence band) 사이의 천이에 의한 정확한 발광 에너지를 정한다는 것은 매우 어려운 일이다. 우리는 지난번 PECVD 기법의 SiN_x 박막의 광 발광 실험 결과를 참

고문헌 [29,30]에서 계산된 SiN_x 밴드갭 내의 결함 에너지 준위를 가지고 설명하였다 [19]. 그러나 지금은 박막 내에서 Si와 N의 비결합이 서로 가까이 존재하고, 이 비결합들과 Si-Si 결합이 거리상 멀리 존재한다는 가정 하에, SiN_x 밴드갭 내의 결함 에너지 준위 사이의 천이에 의한 발광 과정의 원인을 재구성하였다. 즉, 결함의 에너지 준위와 컨덕션/발렌스 밴드 사이의 천이는 쉽게 일어날 수 있으며, 또한 Si 비결합 에너지 준위와 N 비결합 에너지 준위 사이의 천이도 다른 천이 보다도 쉽게 일어난다고 가정하였다. 이에 따라 에너지 준위 사이의 천이에 따른 광 발광 과정을 Fig. 3에 표시하였다. 따라서 Fig. 2의 광 발광 피크 에너지 값인 1.9, 2.2, 2.4, 그리고 3.1 eV은 각각 $E_c \rightarrow \equiv Si^\circ$, $\equiv Si^\circ \rightarrow = N^-$, $\equiv Si^- \rightarrow = N^-$, 그리고 $\equiv Si^\circ \rightarrow E_v$ 의 Si와 N 원자의 비결합 결함과 관련된 에너지 천이에 기인한 것이라고 할 수 있다. 그리고 Fig. 1의 1.8 eV 피크의 광 발광 에너지는 N 원자의 비결합 에너지 준위와 발렌스 밴드 사이의 천이에 의한 것이라 생각된다 [19,27].

이후 SiN_x 밴드갭 내의 Si와 N 원자의 비결합 결함에 의한 광 발광 스펙트럼이 H₂ 및 O₂ 가스 후열처리 공정으로 어떻게 변화하는지 살펴보았다. 그 결과는 Fig. 4에 잘 나타나 있으며, 이 두 가지 가스에 의한 열처리 공정으로 S1, S2, 그리고 S3 시료에서는 1.8, 1.9, 2.2, 그리고 2.4 eV의 피크가 상대적으로 약하게 관찰되었으며, 3.3 eV 피크가 상대적으로 강하게 관찰되었다. 그리고 2.8 eV의 피크가 새롭게 생성되었음을 볼 수 있다. 또한, 각 시료의 H₂ 와 O₂ 가스 후열처리 공정에 따른 광 발광 스펙트럼의 변화는 큰 차이가 없었다. 이 결과를 Fig. 3의 결함 에너지 준위를 가지고 이해하고자 하였다. H₂ 및 O₂ 가스 후열처리 공정

으로 Si와 N 원자의 비결합이 H 원자나 O 원자와 결합하여, 그 에너지 준위가 SiN_x 밴드갭에서 이탈하였으며, 이에 따라 $= N^-$ 와 $\equiv Si^\circ$ 결함의 밀도가 줄어들게 되어 1.9, 2.2, 그리고 3.1 eV 피크가 크게 감소되었다. 한편, $\equiv Si^-$ 결함은 큰 영향을 받지 않고 그대로 존재하였으나, $= N^-$ 결함 밀도가 줄어 $\equiv Si^- \rightarrow = N^-$ 천이에 의한 2.4 eV 피크가 약간 감소하였고, $\equiv Si^- \rightarrow E_v$ 천이가 새롭게 생성되어 3.3 eV 피크를 보여 준다고 추론하였다. 그리고 이와 같은 결함 밀도의 감소를 O₂ 가스 후열처리 공정 결과에도 그대로 적용하여 그 광 발광 특성의 변화를 이해하고자 하였다. 그러나 새롭게 생성된 2.8 eV 피크에 대해서는 현재 우리가 제안한 Fig. 3의 결함 에너지 모델로 이해하기 어려웠으며, 다만 $\equiv Si^- \rightarrow \equiv Si-Si \equiv$ 천이 가능성을 생각하고 있다. H₂ 및 O₂ 가스 후열처리 공정에서 $\equiv Si^\circ$ 결함 밀도가 $\equiv Si^-$ 결함 밀도보다 상대적으로 더 작아지는 이유는 전자 한 개를 갖고 있는 중성의 Si 비결합($\equiv Si^\circ$) 본드가 H 또는 O 원자와 결합할 가능성이 크며, 전자 한 개를 더 갖고 음성의 짝을 이룬 Si 비결합($\equiv Si^-$) 본드는 H 또는 O 원자와 결합할 가능성이 매우 낮기 때문이다.

한편, Fig. 4(a)에서 S4 시료의 H₂ 가스 후열처리 공정 결과는 다소 다르게 나타나는데, 이 시료의 경우 Si 원자의 함량이 다른 시료보다 많기 때문에 Si 비결합 결함 농도를 줄이는 열처리 효과가 미미하여 모든 결함 피크가 그대로 나타난다고 할 수 있다. 그리고 Fig. 4(b)에서 S4 시료의 O₂ 가스 후열처리 공정 결과를 보면, 광 발광 스펙트럼에서 특별한 피크를 찾기 어렵다. 이는 Si 원자를 상대적으로 많이 함유하고 있는 시료에서 고온 O₂ 가스 열처리 과정이 Si 원자들을 석출시킬 가능성이 크다. 또한 O 원자가 석출된

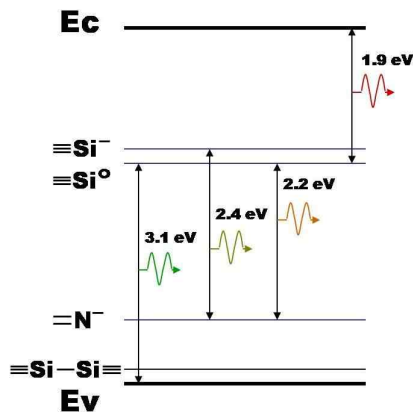


Figure 3. Proposed energy levels of the defect states in the bandgap of SiN_x thin film.

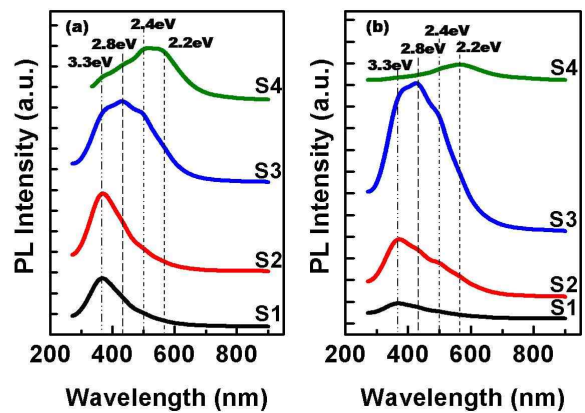


Figure 4. Photoluminescence spectra of H₂-annealed SiN_x thin films (a) and O₂-annealed films (b).

Si 원자 덩어리와 SiN_x 유전체 계면에 작용하여 계면 결합 밀도를 줄이게 되어 이 발광 스펙트럼은 SiN_x 박막 내의 Si 나노입자의 생성과 양자구속 효과에 기인한 광 발광 효과 일 가능성이 있다.

Fig. 5는 [SiH₄/N₂]의 흐름 비율(R)에 따라 증착한 시료에서 최대 광 발광 파장의 변화를 보여주고 있다. 증착 그대로인 시료 및 후열처리를 거친 모든 시료에서 R이 증가함에 따라 장파장으로 변화하는 것을 알 수 있었으며, H₂ 또는 O₂ 후열처리 공정의 모든 시료의 최대 광 발광 파장은 증착 그대로인 시료 및 N₂ 후열처리를 거친 시료의 것에서

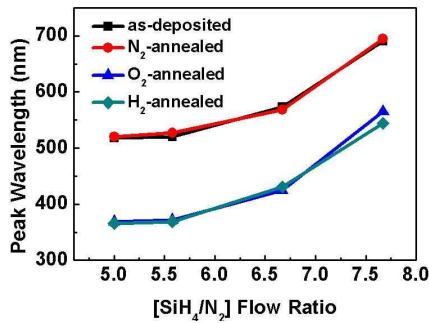


Figure 5. Photoluminescence peak wavelength along the [SiH₄/N₂] flow ratio after various annealing processes.

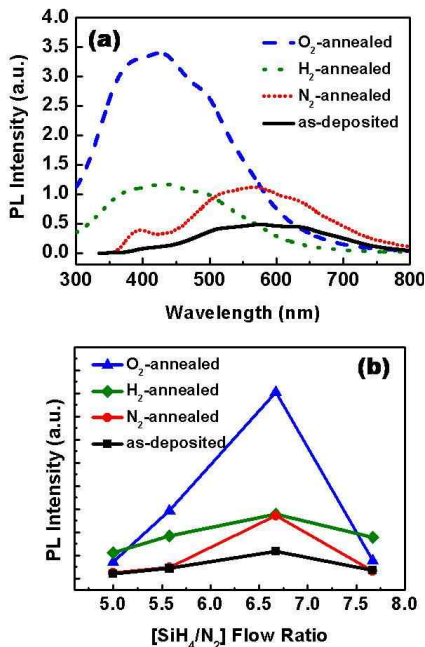


Figure 6. Changes of the photoluminescence spectrum of S3 (a) and the total photoluminescence intensity (b) after various annealing processes.

약 150 nm 정도 단파장 쪽으로 이동하였다. 이러한 변화를 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 박막 내의 ≡ Si^o 결합의 감소 등으로 이해하였다.

후열처리 공정에 의한 광 발광 세기의 변화를 보기 위하여 Fig. 1과 4의 결과를 Fig. 6에 정리하였다. Fig. 6(a)는 S3 시료에 대한 것으로 광 발광 피크 위치의 변화와 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. N₂ 후열처리 공정에서는 피크 위치의 변화 없이 세기만 약 2배로 증가하였으며, H₂ 후열처리의 경우 세기는 2배 정도 증가하였고, 동시에 피크의 위치도 변화하였다. O₂ 후열처리의 경우에는 피크의 위치는 H₂ 후열처리의 경우와 동일하였으며 세기는 6.5 배 정도 증가하였다. 그리고 시료 및 열처리 종류에 따른 전체 광 발광 세기의 변화가 Fig. 6(b)에 나타나 있는데, N₂, H₂, O₂ 후열처리 순으로 광 발광 세기가 증가함을 보여주고 있다. 그리고 S3 시료의 경우 O₂ 후열처리에 의하여 광 발광 세기가 5배로 증가하였다.

후열처리를 거친 SiN_x 박막의 표면 변화와 재료 및 구조적인 변화를 조사하기 위하여 AFM과 TEM을 이용하였다. Fig. 7은 AFM을 이용하여 표면의 변화를 관찰한 결과이다. 표면 거칠기는 후열처리 공정과 무관하게 7~8 nm 정도이다. N₂ 및 O₂ 고온 열처리의 경우 돌기 부분의 면적이 증가하여 평면도가 증가했음을 볼 수 있었다. H₂ 열처리 후의 표면의 돌기 부분이 길게 늘어나 것처럼 보이나, 이는 AFM

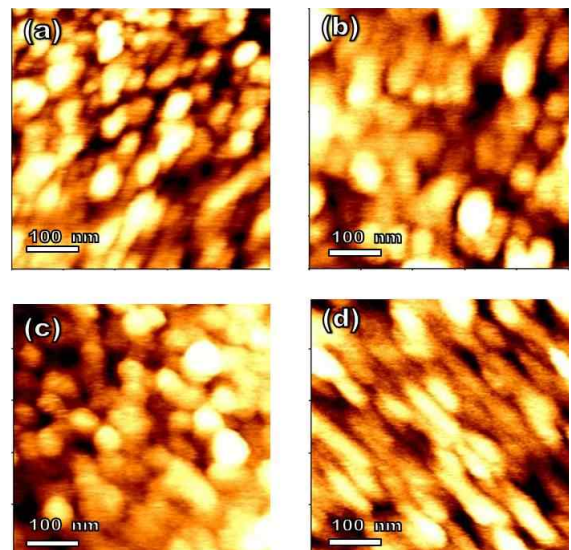


Figure 7. AFM images of the SiN_x thin films (S3); as-deposited (a), after N₂-annealed (b), O₂-annealed (c), and H₂-annealed (d).

이미지 측정 시 스캔 속도와 관련된 것으로 추정한다. 한편, TEM 실험의 경우 모든 시료를 관찰하는 것은 불가능하여 대표적으로 광 발광 세기가 가장 큰 S3 시료를 관찰하였다. 여러 번의 측정에도 불구하고 Si 나노점 등의 특이한 구조를 관찰하지 못했다. 이 결과는 우리가 본 논문에서 제시하고자 하는 SiN_x 박막 내의 여러 가지 결함들이 본 시료의 발광 원인이라는 것을 간접적으로 말해 준다고 할 것이다.

IV. 결 론

구부러짐이 가능한 Si 계 광소자의 구현을 위하여, 200°C의 저온에서 PECVD 기법으로 SiN_x 박막 성장 실험을 하였다. 시료의 광 특성 변화를 유도하기 위하여 SiH₄와 N₂의 반응 가스 흐름 비율을 여러 가지로 다르게 하여 SiN_x 박막을 증착하였으며, 시료의 광 특성을 규명하기 위하여 상온 광 발광 스펙트럼을 측정하였다. 박막 성장 시 SiH₄ 가스의 흐름 비율이 증가함에 따라 발광 최대치 파장이 장파장으로 이동하였으나, SiH₄ 가스의 흐름 비율과 무관하게 모든 시료에서 1.8, 1.9, 2.2, 2.4, 그리고 3.1 eV 에너지의 발광 효과를 관찰하였다. 또한, N₂, H₂, 그리고 O₂ 가스 분위기에서 후열처리를 거친 다음 발광 스펙트럼의 변화를 조사하였다. N₂ 열처리의 경우, S3 시료에서 스펙트럼의 변화와 발광 세기의 증가를 관찰하였으나, 이외 시료에서는 스펙트럼의 큰 변화 없이 여전히 1.8, 1.9, 2.2, 2.4, 그리고 3.1 eV 에너지의 발광 효과가 존재하였다. S3 시료의 경우에도 위의 특정 에너지 발광 효과는 마찬가지로 존재하였다.

한편, H₂ 및 O₂ 가스 열처리로 인하여 발광 최대치 파장이 단파장으로 이동하였으나, 특정한 파장에서 발광효과는 여전히 존재하였다. 발광 메커니즘에 대하여, 열처리 전후의 특정한 파장에서 발광현상은 SiN_x 박막 내에 Si 나노입자의 생성과 양자구속 효과에 의한 발광 메커니즘을 부정적으로 생각하게 만들었다. 반면에, PECVD 기법으로 성장한 SiN_x 박막의 경우 많은 결함들이 존재하고, 이들 결함의 에너지 준위들은 전자의 에너지 천이를 통하여 가시광선 발광 효과를 나타낼 가능성이 매우 크다고 생각하였다. 이에 따라, 기존에 발표된 SiN_x 박막의 에너지 갭 내에 Si와 N 원자의 비결합 결합에 의한 에너지 준위를 가지고 그 에너지 준위를 통한 천이 모델을 설정하였고, 이러한 천이에

의한 발광으로 스펙트럼의 피크 과장을 일치시켰다. 그리고 Si와 N 원자의 비결합의 특성과 H₂ 및 O₂ 가스 열처리 시, H 및 O 원자와 ≡Si^o과 결합을 통하여 ≡Si^o 결합 밀도의 감소를 가지고 스펙트럼의 변화를 이해하였다. 이러한 실험 결과와 해석으로, 200°C의 저온에서 PECVD 기법으로 증착된 SiN_x 박막의 발광 메커니즘에서 Si와 N 원자의 비결합 결합이 중요한 역할을 하고 있음을 알게 되었다. 그리고 저온에서 성장한 SiN_x 박막의 발광 효과는 앞으로 구부러짐이 가능한 Si 계 광소자 개발 가능성을 보여준다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 서울시립대학교 국외 연구년 교수 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] Light Emission in Silicon: From physics to Device, edited by D. J. Lockwood (Academic Press, San Diego, 1998), Chapter 1.
- [2] L. T. Canham, Nature **408**, 411 (2000).
- [3] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, Nature **408**, 440 (2000).
- [4] J. Ruan, P. M. Fauchet, L. Dal Negro, M. Cazzanelli, and L. Pavesi, Appl. Phys. Lett. **83**, 5479 (2003).
- [5] M. J. Chen, J. L. Yen, J. Y. Li, J. F. Chang, S. C. Tsai, and C. S. Tsai, Appl. Phys. Lett. **84**, 2163 (2004).
- [6] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, and H. A. Atwater, Appl. Phys. Lett. **69**, 2033 (1996).
- [7] H. Z. Song and X. M. Bau, Phys. Rev. B **55**, 6988 (1977).
- [8] N. -M. Park, C. -J. Choi, T. -Y. Seong, and S. -J. Park, Phys. Rev. Lett. **86**, 1355 (2001).
- [9] B. -H. Kim, C. -H. Cho, T. -W. Kim, N. -M. Park, G. Y. Sung, and S. -J. Park, Appl. Phys. Lett. **86**, 091908 (2005).
- [10] G. F. Grom, D. J. Lockwood, J. P. McCaffrey, P.

- M. Fauchet, B. White, J. Diener, D. Kovalev, F. Koch, and L. Tsybeskov, *Nature* **407**, 358 (2000).
- [11] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, and U. Kahler, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 661 (2002).
- [12] M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [13] Y. J. Park, T. K. Lee, C. H. Lee, and E. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **44**, 700 (2004).
- [14] J. -S. Bae, S. -H. Choi, J. K. Han, and D. W. Moon, *J. Korean Phys. Soc.* **43**, 557 (2003).
- [15] K. H. Park, Y. Kim, T. H. Chung, H. J. Bark, J. Y. Yi, W. C. Choi, and E. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **39**, S283 (2001).
- [16] M. -G. Kim, Z. Yun, J. Lyon, S. Cho, Y. J. Park, and E. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **38**, 750 (2001).
- [17] J. H. Kang, Y. D. Kim, K. M. Cha, H. J. Cheong, and Y. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, 1065 (2004).
- [18] S. Lee, B. Y. Park, K. W. Park, C. H. Bae, S. M. Park, C. J. Choi, and S. J. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **51**, S308 (2007).
- [19] C. Ko, J. Joo, M. Han, B. Y. Park, J. H. Sok, and K. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 1277 (2006).
- [20] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131903 (2007).
- [21] S. Fujita, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 398 (1985).
- [22] W. L. Warren, P. M. Lenahan, and S. E. Carry, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 207 (1991).
- [23] T. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **59**, 117 (1985).
- [24] C. -F. Lin, W. -T. Tseng, and M. S. Feng, *J. Appl. Phys.* **87**, 2808 (2000).
- [25] E. Holzenkampfer, F. -W. Richter, J. Stuke, and U. Voget-Grote, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 327 (1979).
- [26] K. -M. Lee, T. -H. Kim, J. -D. Hwang, S. H. Jang, K. Y. Jeong, M. S. Han, S. H. Won, J. H. Sok, K. W. Park, and W. -S. Hong, *Scripta. Mater.* **60**, 703 (2009).
- [27] A. Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, and J. W. Allen, *J. Appl. Phys.* **61**, 2947 (1987).
- [28] P. A. Pundur, J. G. Shavalgina, and V. A. Gritsenko, *Phys. Status Solidi. A* **94**, K107 (1986).
- [29] J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **54**, 4490 (1983).
- [30] J. Robertson and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 415 (1984).

Optical Properties of SiN_x Thin Films Grown by PECVD at 200°C

Kyungsu Lee^a, Eunkyeom Kim^b, Daeho Son^a, Jeongho Kim^a,
Taekyung Yim^a, Seungman An^a, and Kyoungwan Park^{a,b*}

^aUniversity of Seoul, Department of Nano Science and Technology, Seoul 130-743

^bUniversity of Seoul, Department of Nano Engineering, Seoul 130-743

(Received October 27, 2010, Revised November 5, 2010, Accepted November 10, 2010)

We deposited SiN_x thin films by using PECVD technique at 200°C with various flow ratios of the SiH₄/N₂ gases. The photoluminescence measurements revealed that the maximum emission wavelength shifted to long wavelength as the ratio increased, however, positions of the several peak wavelengths, such as 1.9, 2.2, 2.4, and 3.1 eV, were independent on the ratio. Changes of the photoluminescence spectra were measured in the N₂-, H₂-, and O₂-annealed films. The luminescence intensities increased after the annealing process. In particular, the maximum emission wavelength shifted to short wavelength after H₂- or O₂-annealing. But there were still several peaks on the spectra of all annealed films, several peak positions remained to be unchanged after the annealing. As for the light emission mechanism, we have considered the defect states of the Si- and N- dangling bonds in the SiN_x energy gap, so that the energy transitions from/to the conduction/valence bands and the defect states in the gap were attributed to the light emission in the SiN_x films. The experimental results point to the possibility of a Si-based light emission materials for flexible Si-based electro-optic devices.

Keywords : Optical properties, SiN_x, Si nanodots, Dangling bond, Defect, Plasma enhanced chemical vapor deposition, Photoluminescence, Low temperature deposition, Annealing

* [E-mail] kwpark@uos.ac.kr