



실리콘 레이저 소결에서 은 나노 입자의 도핑 효과에 관한 연구

백승현^a, 권승갑^a, Liyana Hazawani Biniti Zamri^a, 강인구^a, 강봉철^{a*}

A Study on Doping Effect of Silver Nanoparticles in Silicon Laser Sintering

Seunghyun Back^a, Seung-Gab Kwon^a, Liyana Hazawani Biniti Zamri^a, Ingu Kang^a, Bongchul Kang^{a,*}^a Department of Mechanical System Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk-do, 39177, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	26	December	2018
Revised	13	February	2019
Accepted	13	February	2019

Keywords:

Silicon process
Multi-scale structure
Silicon nanocrystal
Silver nanoparticle
Laser doping

ABSTRACT

Silicon is used as an essential material in the electronic and energy industries owing to its high accessibility and inherent semiconducting properties. Typically, silicon devices are produced by top-down chemical etchings, such as anisotropic etching and reactive ion etching, to make micropatterns and surface textures. In addition, doping using thermal diffusion or ion implantation is also required to optimize electrical characteristics. We propose a one-step method for fabricating multi-scale silicon layer based on the concurrent interaction of doping of silver nanoparticles during laser-induced sintering of silicon nanocrystals. The silver-doped silicon patterns were characterized by a uniform distribution and the concentration of dopants was easily adjustable by controlling the relative amount of silver nanoparticles. We expect that this method will contribute to fabricating multi-scale silicon semiconductors without using complicated chemical and vacuum processes.

1. 서론

산업에서부터 일상 생활 전반에 이르기까지 폭넓게 쓰이고 있는 실리콘(Silicon, Si)은 접근성과 고유의 반도체적 특성으로 전자^[1], 에너지^[2,4], 바이오^[5] 등의 다양한 분야에서 적극적으로 사용되고 있다. 이러한 응용분야에서 Si에 요구되는 광학적, 전기적, 구조적 특성을 충족하기 위해서 표면 텍스처링, 마이크로 나노 크기로 미세화하는 공정이 추가적으로 필요하다. 그러한 방법으로 Wafer의 결정 방향에 따라 다른 Etching 속도를 이용하는 Anisotropic Etching^[6], 마스크 형성 후 물리 화학적인 방법으로 Etching하는 RIE (Reactive ion etching)^[7,8], Etching 촉매로 금속 입자를 사용하는 MACE (Metal assist chemical etching)^[9] 등이 사용된다.

그리고 반도체 물질 입에도 불구하고 순수한 Si은 부도체와 유사한 특성을 나타내기 때문에 디바이스를 제작하기 위해서는 반도체 성질을 극대화시키기 위해서는 Doping 공정이 필수적으로 요구된다. 통상적으로 붕소(B)나 인(P)과 같은 Dopant를 Si 내부에 Doping하여 N 또는 P 타입의 반도체 Wafer가 형성되며 목적에 따라 타입을 선택하여 사용한다. Doping 방법으로는 열확산^[10]과 이온주입^[11]공정을 주로 이용하며, 열확산 공정은 Dopant gas가 통과되는 고온의 가열로에 Wafer를 위치시키면, 가열로의 열 에너지로 인하여 Dopant가 Wafer 내부로 확산되어 Doping이 이루어진다. 이온 주입 방법은 Dopant를 정전하를 가진 이온으로 만든 후 고전계로 가속시켜 Wafer 표면에 충돌시켜, Dopant가 Wafer 내부에 삽입/내재되게 한다. 하지만 이러한 방법은 고가의 설비와

* Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7400

Fax: +82-54-478-7319

E-mail address: kbc@kumoh.ac.kr (Bongchul Kang).

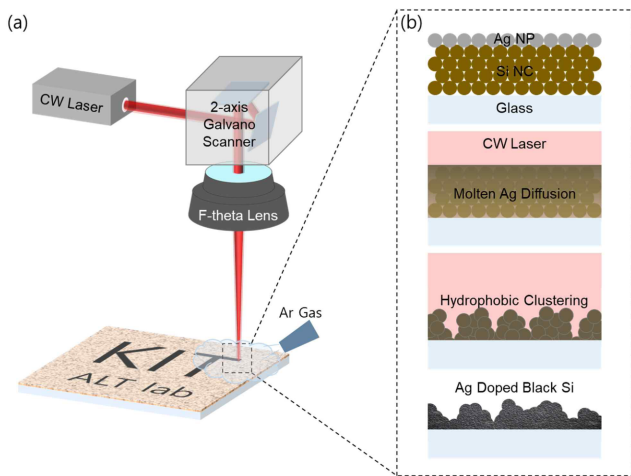


Fig. 1 (a) Schematics of experiment set up and (b) doping process in lasing

막대한 유지비로 생산 효율성이 낮고 유독한 화학물질을 사용하므로, 친환경적인 공정을 필요로 하는 사회적 요구를 만족시키기 어렵기 때문에 저가의 친환경적인 방법으로 공정 개선이 절실히 요구된다.

본 연구에서는 보다 효율적이고 친 환경적으로 Si layer를 제조하기 위해서 Si 나노결정(Nanocrystal, NC)에 레이저(Laser)를 조사하여 소수성 응집(Hydrophobic clustering)을 유도하여 표면에 마이크로/나노(Micro/nano) 크기의 다중 구조를 갖는 Multi-scale Si pattern을 형성하는 공정에서^[12], 은 나노입자(Silver nanoparticle, Ag NP)의 소량 추가에 따른 Si 구조의 Doping 효과를 탐색한다. 이어서 추가적인 공정 없이 한번에 Doping된 Multi-scale Si pattern을 제조 가능성을 타진하는 것을 목표로 한다. 이를 위해서 유리 기판 상 Si NC와 Ag NP를 순서대로 코팅한 후 레이저를 조사하고 동시에 Ag NP의 함유량을 조절하여 면저항 변화 및 단면 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 분석을 사용하여 Dopant 분포 균일성을 평가하였다.

2. 실험

Fig. 1에 나타나듯이, 본 공정은 코팅, 레이저 조사, 세척의 총 3단계로 나누어진다. 먼저, 유리기판 위에 20 wt%의 에탄올(Ethanol)에 분산된 45 nm 크기의 Si NC와 에탄올에 분산된 30 nm 크기의 Ag NP를 순차적으로 스펀코팅하여 Si NC와 Ag NP 코팅 층이 순서대로 적층된 구조를 형성하였다. 레이저 조사과정에 발생할 수 있는 Si의 산화를 방지하기 위해 아르곤(Argon, Ar) 가스를 분사하여 불활성 분위기를 조성하였다. 1,070 nm 파장의 연속발진(Continuous wave, CW) 레이저를 2D Galvanometer 스캐너와 F-theta lens와 연동하여 평면상에서 초점을 평면상에서

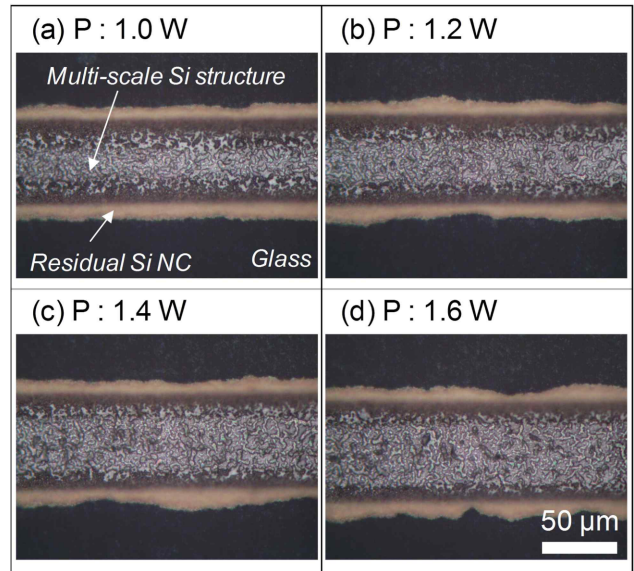


Fig. 2 Microscopy of multiscale silicon patterns depending on laser power at scan rate of 50 mm/s

이동시키며 패턴닝을 수행하였다. 그리고 레이저가 조사되지 않은 부분의 잔류 Si NC를 Water spray를 이용하여 통해 세척/제거하였다.

Multi-scale Si pattern의 Dopant 첨가량은 Ag NP 용액의 중량비(wt%)를 변화시키며 코팅하는 방법으로 조절하였다. 이에 따른 Doping 정도 및 전기적 특성 변화는 면저항 측정을 통해 판단하였으며, 형성된 Pattern의 Dopant 균일도 및 분포도는 Pattern의 단면 EDS를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리콘 결정의 소수성 응집

코팅된 Si NC에 레이저가 조사되면 NC들 사이에 응집과 용해가 발생하며, 수십~수백 나노미터의 Si 액적들(Droplets)이 극히 짧은 시간에 동시다발적으로 형성된다. 생성된 Si 액적들은 유리기판과의 소수성을 가지기 때문에 유리 기판 위에서 높은 접촉각^[13]을 유지하며 각기 다른 Si 액적들과 결합하는 현상이 발생한다. 이러한 Clustering은 무작위적으로 일어나며, 그 결과 나노크기의 돌기를 가지는 마이크로크기의 실리콘 덩어리들이 마이크로 이하의 간격으로 불규칙적으로 배열된 Multi-scale 구조를 형성한다. 또한, 이 과정은 Si 액적들이 유지되고 이동하고 합쳐지는 충분한 시간이 요구되기 때문에 상대적으로 흡수율이 낮은 1,070 nm 파장의 레이저를 사용하는 것이 적합하다^[12]. Fig. 2에 보이는 바와 같이, 형성된 Multi-scale 구조는 레이저 공정 조건에 따라서 차이를 나타낸다. 레이저 출력(Power)이 증가할수록 높은 에너지로 인하여

여 생성된 Si 액적들의 이동성이 증가하여 소수성 응집 속도가 증가하게 되어 생성된 실리콘 덩어리 사이의 간격 변화를 유도한다. 그래서 상대적으로 낮은 레이저 출력(1 W)에서는 느린 소수성 응집 속도로 인하여 실리콘 덩어리 사이의 간격이 증가하는 현상이 두드러진다. 반면에 레이저 출력이 증가할 수록 실리콘 덩어리의 크기가 증가함과 동시에 간격이 좁아지는 현상이 발생한다.

3.2 은 나노입자 도핑

일반적으로 사용되는 Doping 방법인 열 확산과 이온 주입 방법은 Dopant 원자들이 불안정한 상태로 특정 위치에 집중적으로 분포되어 있어 이를 고르게 분산 및 안정화를 위하여 고온에서 열처리하는 추가 공정이 필요하다^[14]. 이와 달리, Fig. 1(a)에 보이바와 같이 Si NC과 Dopant인 Ag NP를 순서대로 코팅 후 레이저를 조사하게 되면, Fig. 1(b)의 3단계의 광-열 반응을 통하여 Ag가 Doping된 Multi-scale silicon pattern이 형성된다.

첫번째는 Ag NP이 Capping되는 단계이다. Si 대비 Ag의 낮은 용점으로 인해서 레이저가 조사되면 초기에 Si NC보다 Ag NP이 먼저 용융되기 시작하고 Ag 용융액적들이 Si NC의 외부를 코팅하게 되며 Ag Dopant를 실리콘 코팅층 전체로 고르게 퍼트리는 역할을 하게 된다.

두번째 단계는 Dopant가 확산되는 단계이며, 기존 열 확산 공정 원리와 흡사하다. 레이저 조사에 의해서 국부적으로 매우 높은 열

이 발생하며, 이는 열 확산공정에서 실리콘 내부로 Dopant가 침투하는 현상과 유사하게 작용한다. 한편으로 레이저에 의해 발생한 플라즈마로 인하여 실리콘 내부로 Dopant가 주입될 가능성도 배제할 수는 없다. 이러한 작용으로 Dopant가 전방위적으로 고르게 분포되기 때문에 추가적인 재 분산과 안정화를 위한 열처리과정은 필요하지 않다.

Multi-scale 형성을 위한 세번째 단계는 소수성 응집에 의한 용융된 Si 액적들의 유지, 이동, 결합 과정이다. 이 또한 Dopant의 균일한 재 분산을 원활히 할 것으로 예상된다. Fig. 3은 제조한 Multi-scale silicon pattern 단면의 EDS 분석 결과를 나타낸다. Fig. 3(a)에 보이는 바와 같이, 단면 상부에서 하부까지 100 nm 간격으로 6개 지점을 측정하였고 각 측정지점에서 Ag 원자 함유율 (Atomic%) Fig. 3(b)에 도시하였다. Si NC과 Ag NP의 코팅 두께로 추정한 Dopant의 도핑 비율인 5.5%의 예상 값에서 크게 벗어나지 않았다. 또한, Fig. 4의 EDS Mapping에서도 Dopant가 한 부분에 집중되지 않고 전 영역에서 고르게 분포함을 확인할 수 있다.

일반적으로 Doping 농도에 따라 전기적 저항이 변화하기 때문에 Doping 여부를 판단하기 위해서 Fig. 5와 같이 Si pattern의 면저항(Sheet resistance)을 측정하였다^[16]. 저농도의 Doping을 위해서 0.1 wt%의 Ag NP 용액을 사용했을 경우 면저항이 미량 감소하고, 0.5 wt%로 함량을 5배 증가 시킨 경우 도핑을

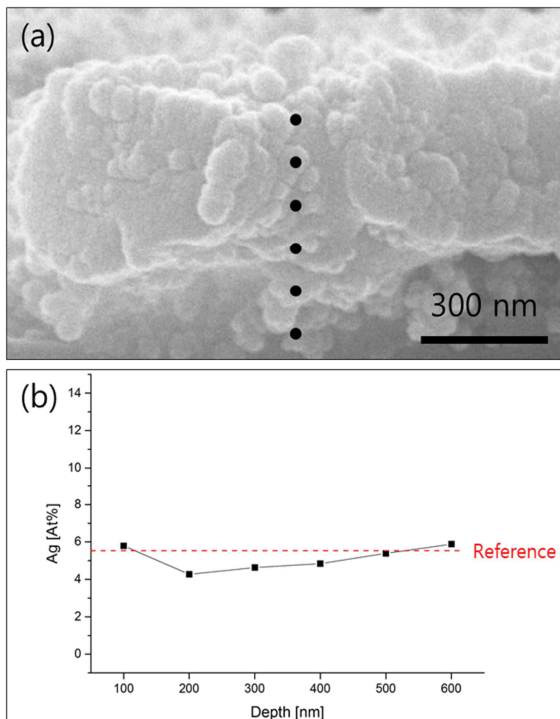


Fig. 3 Distribution of Ag dopants in silicon layer (Black dots: probe points)

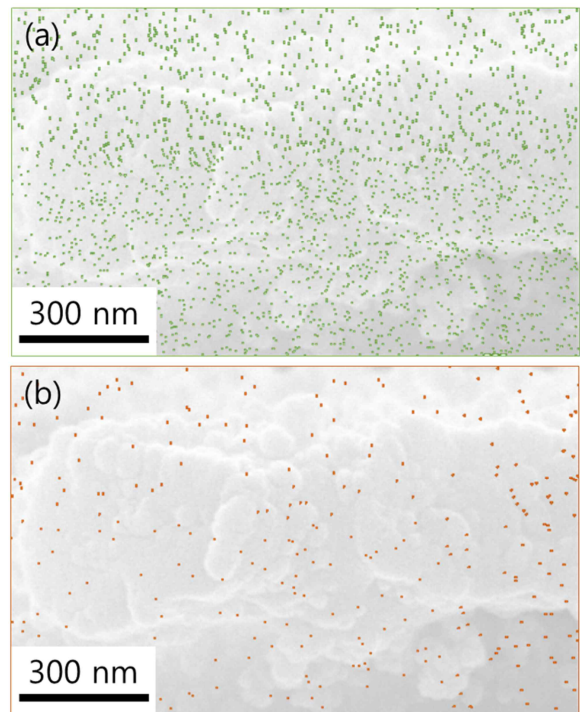


Fig. 4 EDS mapping of silicon layer (a) green dot: Si and (b) red dot: Ag

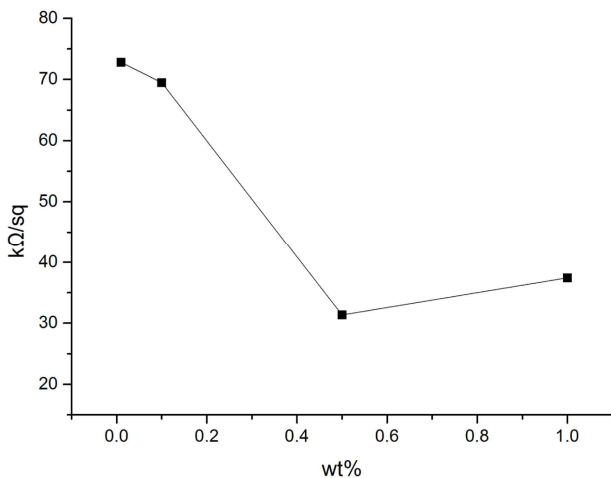


Fig. 5 Sheet resistance with respect to Ag dopant concentrations

하지 않았을 때 보다 면저항이 약 2.3배 향상되는 것을 측정되었다. 이로서 본 방법을 이용하여 고농도 Doping이 가능성을 확인하였다.

하지만, Ag NP의 함량을 지속적으로 증가함에 따라 면저항 또한 비례하여 선형적으로 낮아질 것으로 예상 할 수 있으나 Fig. 5에 보이는 바와 같이, 1 wt%로 함량을 높인 경우 오히려 Dopant 비율의 증가로 면저항이 증가된다. 이러한 역전 현상은 매우 많은 양의 Dopant가 실리콘의 고체용해도를 초과하게 되며^[7], 생성된 결함들이 Dead layer를 형성시켜 전기적 특성을 감소시키기 때문인 것으로 판단된다^[8]. 이러한 현상은 일반적인 고농도 Si Doping에서 흔히 발생하는 반도체 Doping 고유의 특징으로서, 본 방법의 기존 Doping 공정의 대체 가능성을 긍정적으로 판단 할 수 있다.

4. 결론

보다 효율적이고 친환경적인 방법으로 Multi-scale Si pattern을 형성함과 동시에 전기적 특성 최적화를 위한 Doping 공정을 할 수 있는 방법으로 Si NC의 레이저 소결 중에 Ag NP의 Doping 효과를 실험적으로 관찰하였다. Ag NP의 Si matrix 내에서 capping, 확산 또는 주입 과정과 Si NC의 소수성 응집의 과정을 거쳐 Ag Doped Multi-scale Si pattern의 제조의 가능성을 탐색하였다. 실험을 통하여 추가적인 과정없이 Si 박막 내부에 Dopant들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 또한, Ag NP의 함량비의 조절을 통해 다양한 농도의 Doping 공정을 구현 할 수 있음을 확인하였다. 이로서 기존 공정 대비 저비용, 대면적, 고 자유포의 Doped Si 박막 형성이 가능한 레이저 기반 공정의 가능성을 타진하였다.

후 기

이 연구는 금오공과대학교의 연구비 지원에 의해 수행되었다.

References

- [1] Rojas, J. P., Torres Sevilla, G. A., Ghoneim, M. T., Inayat, S. B., Ahmed, S. M., Hussain, A. M., Hussain, M. M., 2014, Transformational Silicon Electronics, ACS Nano, 8:2 1468-1474.
- [2] Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. B. M. A., Nahar, A., 2015, Global Prospects, Progress, Policies, and Environmental Impact of Solar Photovoltaic Power Generation, Renew. Sust. Energ. Rev., 41 284-297.
- [3] Lee, H. S., Bae, H. S., Kim, S., Joo, Y. J., Kim, J. O., Noh, J. H., 2016, Electric Power Charging of Silicon Solar Cells using a Laser, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 25:5 362-367.
- [4] Sun, L., Wang, F., Su, T., Du, H., 2017, Room-Temperature Solution Synthesis of Mesoporous Silicon for Lithium Ion Battery Anodes, ACS Appl. Mater. Interface, 9:46 40386-40393.
- [5] Lin, V. S. Y., Motesharei, K., Dancil, K. P. S., Sailor, M. J., Ghadiri, M. R., 1997, A Porous Silicon-based Optical Interferometric Biosensor, Science, 278:5339 840-843.
- [6] Papet, P., Nichiporuk, O., Kaminski, A., Rozier, Y., Kraiem, J., Lelievre, J. F., Chaumartin, A., Fave, M., Lemiti, M., 2006, Pyramidal Texturing of Silicon Solar Cell With TMAH Chemical Anisotropic Etching, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 90:15 2319-2328.
- [7] Murias, D., Reyes-Betanzo, C., Moreno, M., Torres, A., Itzmoyotl, A., Ambrosio, R., Soriano, M., Lucas, J., i Cabarrocas, P. R., 2012, Black Silicon Formation using Dry Etching for Solar Cells Applications, Mater. Sci. Eng., B, 177:16 1509-1513.
- [8] Shin, H., Lee, D. K., Cho, Y., 2016, Fabrication of a Silicon Nanostructure Array Embedded in a Polymer Film by using a Transfer Method, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 25:1 62-67.
- [9] Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J., Gösele, U., 2011, Metal-assisted Chemical Etching of Silicon: A review, Adv. Mater., 23:2 285-308.
- [10] Rothhardt, P., Demberger, C., Wolf, A., Biro, D., 2013, Co-diffusion From APCVD BSG and POCl3 for Industrial N-type Solar Cells, Energy Procedia, 38 305-311.
- [11] Stolk, P. A., Gossmann, H. J., Eaglesham, D. J., Jacobson, D. C., Rafferty, C. S., Gilmer, G. H. M., Jaraíz, M., Haynes, T. E., 1997, Physical Mechanisms of Transient Enhanced Dopant Diffusion in

- Ion-implanted Silicon, *J. Appl. Phys.*, 81:9 6031-6050.
- [12] Back, S., Kim, S., Kwon, S. G., Park, J. E., Park, S. Y., Kim, J. Y., Kang, B., 2018, Silicon Nanocanyon: One-step Bottom-up Fabrication of Black Silicon Via In-lasing Hydrophobic Self-clustering of Silicon Nanocrystals for Sustainable Optoelectronics, *ACS Appl. Mater. Interface*, 10:42 36523-36530.
- [13] Yuan, Z., Huang, W. L., Mukai, K., 2004, Wettability and Reactivity of Molten Silicon With Various Substrates, *Appl. Phys. A*, 78:4 617-622.
- [14] Alford, T. L., Thompson, D. C., Mayer, J. W., Theodore, N. D., 2009, Dopant Activation in Ion Implanted Silicon by Microwave Annealing, *J. Appl. Phys.*, 106:11 114902.
- [15] Chu, P. K., Qin, S., Chan, C., Cheung, N. W., Larson, L. A., 1996, Plasma Immersion Ion Implantation—A Fledgling Technique for Semiconductor Processing, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 17:6-7 207-280.
- [16] Neamen, D. A., 1997, *Semiconductor Physics and Devices*, McGraw-Hill, New York.
- [17] Shen, L., Liang, Z. C., Liu, C. F., Long, T. J., Wang, D. L., 2014, Optimization of Oxidation Processes to Improve Crystalline Silicon Solar Cell Emitters, *AIP Adv.*, 4:2 027127.
- [18] Cabrera, E., Olibet, S., Rudolph, D., Vullum, P. E., Kopecek, R., Reinke, D., Herzog, C., Schwaderer, D., Schubert, G., 2015, Impact of Excess Phosphorus Doping and Si Crystalline Defects on Ag Crystallite Nucleation and Growth in Silver Screen-printed Si Solar Cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 23:3 367-375.