

비정질 실리콘 반도체의 안정성에 관한 연구

○ 박진석 이병훈 한민구 , 이정한  
 서울대학교 전기공학과 , 전자공학과

A STUDY ON THE STABILITY OF AMORPHOUS SILICON SEMICONDUCTOR

Jin-Seok Park Byung-Hoon Lee Min-Koo Han , Chung-Han Lee

Seoul National University Electrical Engineering , Electronical Engineering

I. 서론

비정질 실리콘 반도체는 결정질에 비하여 매우 우수한 광학적 특성을 갖고 있기 때문에, 태양전지 및 이미지 센서등의 광전소자(Photo-electronic devices)에 [1], [2] 응용성이 높은 재료로서 그 박막에 대한 물성의 연구가 활발히 진행되고 있다.

결정질 실리콘과는 달리 비정질 실리콘에서는 구조적인 결함에 의하여 박막의 전기적, 광학적 특성이 제작 방법, 증착조건 및 외부 조건의 변화에 따라서 매우 민감하게 변화하게 된다. [3] 특히 비정질 실리콘의 광전소자로서의 적용도가 급증함에 따라서 장시간의 빛의 조사(illumination)에 의한 전기적, 광학적 특성의 열화 현상이 중요한 연구과제로 인식되고 있다. [4]

그러나 비정질 실리콘의 기본물성의 안정성에 관한 연구는, 대부분이 도우핑이 되지 않은 박막에 대하여, 제한된 조건하에서 측정한 결과였으며 물성이 변화하는 원인에 대하여는, 현재까지 정량적이고도 명확한 검토가 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 이러한 비정질 실리콘의 안정성에 관한 정량적인 분석을 위하여 다양한 증착조건에서 제작된 undoped 박막을 포함한 doped 비정질 실리콘 박막에 대하여, 증착조건 및 빛의 조사에 따른 전기적, 광학적 특성의 변화를 동시에 측정하여 비교 검토하였다.

II. 실험 및 검토

1. 비정질 실리콘 박막의 제작

R.F.(13.56MHz) glow discharge 방식인 PECVD

(plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법에 의하여 undoped 및 doped(n- 및 p-type)비정질 실리콘(a-Si:H) 박막을 제작하였다. 표1은 상세한 증착조건을 나타낸 것으로서, 증착된 박막의 전기적, 광학적 특성을 동시에 측정하기 위하여 동일한 조건하에서 실리콘 웨이퍼, corning 유리, ITO coated 유리, 스테인레스 스틸 등의 기판을 사용하였다.

표 1. 증착 조건

|   |                        |
|---|------------------------|
| R.F. power density .....  | 0.06 w/cm <sup>2</sup> |
| chamber pressure .....  | 0.5 Torr               |
| substrate temperature ....  | 200-350 °C             |
| doping ratio $\left\{ \begin{array}{l} \text{PH}_3/\text{SiH}_4 \\ \text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 \end{array} \right\}$ .. | 0.05 - 1 %             |

2. 증착조건에 따른 Infrared Absorption의 변화

IR(infrared) spectrum 기법은 증착된 비정질 실리콘 박막의 수소결합 상태(SiH<sub>x</sub>, x=1,2,3)를 분석하는데 있어서 유용한 방법으로서, undoped 박막의 경우에 문헌에 보고된 적외선 흡수의 형태는 2000 및 630 cm<sup>-1</sup>에서의 SiH stretching 및 rocking mode, 800과 900 cm<sup>-1</sup> 근처에서의 SiH<sub>2</sub>에 의한 흡수 mode 및 증착시 산소의 포함으로 인한 1100-1000 cm<sup>-1</sup>에서의 적외선 흡수 mode가 발표되고 있다. [5] 특히 2000 및 630 cm<sup>-1</sup>에서의 SiH 흡수량은 박막의 dangling bond와 밀접히 관계하는 것으로서, 증착조건 및 박막의 종류에 따라서 그 흡수 정도가 변화할 수 있다.

PECVD 방식에 의하여 제작된 0.05 및 1% doped n- 및 p-type a-Si:H 박막을 2500-400cm<sup>-1</sup>(4-25μm)의 적외선 영역에서 IR spectrum을 조사하여 그림 1에 도시하였다. 2020-1980 cm<sup>-1</sup>(stretching mode) 및 610 cm<sup>-1</sup>(rocking mode) 근처에서 SiH의 흡수가 나타났으며 800-900 cm<sup>-1</sup> 및 1100 cm<sup>-1</sup> 근처에서 그밖의 SiH<sub>2</sub>(혹은 SiH<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>에 의한 흡수도 발견되었다. 여기서, SiH의 흡수를 각 박막에 대하여 doping 비율에 따라서 측정된 상대적인 흡수량을 그림 2에 비교하였다. Stretching 및 rocking mode의 경우에서 모두 doping ratio가 증가함에 따라서 SiH의 흡수가 증가하였다. 또한 증착온도의 변화에 따른 각 mode에서의 SiH 흡수 변화를 조사하기 위하여 1%로 doping된 n- 및 p-type a-Si:H 박막에 대하여 200-350°C의 증착온도에 제작된 각각의 박막에 대한 결과를 그림 3에 나타내었다. n-type에서는 증착온도가 증가할수록 rocking mode에서의 SiH 흡수가 증가하였으나 p-type의 경우에는 250°C 근처에서 SiH 흡수가 최대였다. 또한 동일한 증착조건하에서 p-type보다 n-type으로 doping된 박막이 각 mode에서의 SiH 흡수량이 더 크게 측정되었다. 이러한 결과는 n-type이 doping efficiency가 더 양호하다는 간접적인 근거를 보여준 것이라 판단된다.

### 3. 장시간의 빛의 조사에 의한 특성의 변화

비정질 실리콘 박막은 여러가지의 구조적 결함 때문에 장시간 빛이 조사되면 전기적, 광학적 특성에 심각한 영향을 미치게 되는 것으로 보고되고 있다. 이러한 광주입 효과(photo-induced effect)에 의하여 준안정상태(metastable state)의 새로운 결함이 발생되어 박막의 암전도도 및 광전도도가 감소하게 되며, 이는 다시 가열효과(annealing effect)에 의하여 본래의 전도도로 회복되는 가역적인(reversible) 결과를 나타낸다고 알려져 있다.[4] 이 효과는 증착된 비정질 실리콘 박막의 물성 변화 및 그 박막을 소재로 한 광전소자의 특성에 대한 안정성을 검토하는 기본 자료가 될 것이다. 그러나, 현재까지 a-Si:H 박막에 빛이 조사되어 초래되는 새로운 결함의 종류나 그 생성과정에 대한 물리적인 규명이 되고

있지 않으며 이에 관한 연구도 거의 대부분이 undoped a-Si:H 박막에 대한 전기적 특성의 변화를 고찰한 것이었다. [6],[7]

본 연구에서는 undoped 뿐 아니라 doping 비율이 서로 다른 각각의 n-, p-type a-SiH 박막에 대하여 AM1(~100mw/cm<sup>2</sup>)의 광의 세기에서 증착조건 및 조사시간의 함수로서 전기적, 광학적 특성의 변화를 동시에 측정하여 이를 비교하였다.

그림 4는 250°C의 증착온도에 제작된 undoped 및 doped(0.05 및 1% n-, p-type) 박막에 약 100 mw/cm<sup>2</sup>의 빛을 조사시킨 후 암전도도 및 광전도도의 변화를 조사한 것이다.

빛의 조사시간이 증가함에 따라서 암전도도가 급격히 감소하는 경향은 모든 박막에 대하여 일치 하였으나, 변화율의 크기는 각기 차이를 나타내었다. 빛의 조사 이전의 암전도도에 대한 60분간의 조사 이후의 암전도도의 비( $\sigma_B/\sigma_A$ )가 undoped의 경우에 약 1/200로서 가장 큰 변화가 측정되었고, heavily doped된 박막일수록 변화폭은 감소하였다. 그러나 광전도도의 변화는 모든 박막에서 그 변화폭이 감지되기 어려울 만큼 적게 관측되었다. 이러한 장시간의 빛의 조사에 의한 전도의 감소 원인으로서 그 박막의 활성화 에너지(activation energy)의 증가에 따른 free carrier밀도의 감소를 예상할 수 있다. 빛이 조사된 상태의 박막에 대하여 암전도도의 온도의존성의 관계에서 얻을 수 있는 활성화 에너지의 실험결과를 그림 5에 비교하였다. Undoped 및 0.05% n-, p-type doped a-Si:H 박막에 대하여 60분간 빛이 조사된 후 활성화에너지는 약 0.02 - 0.08 eV 정도의 증가를 나타내었다. 1%로 doping된 박막의 경우에는 빛의 조사에 의하여 활성화 에너지의 증가와 동시에  $\sigma_0$ 의 값도 증가하는 경향을 나타내었다. 이 효과로부터, 박막의 전도도가 감소하는 비율이 광주입 효과에 의한 준안정상태의 결함의 생성물에 단순히 직선적으로 비례하는 것이 아니라 보다 복잡한 여러가지 형태의 결함간의 상호 작용이 연관되어 전도도의 감소를 초래한다고 생각할 수 있다.

이와 같은 전기적 특성의 변화에 대한 분석과 병행하여 박막의 SiH 적외선 흡수량의 변화를 비교하기

위하여, 이상에서 검토된 박막들과 동일한 조건하에서 웨이퍼위에 증착된 각각의 박막에 대하여 IR spectrum을 관측하였다. (그림6) 빛의 조사가 진행됨에 따라서  $2000\text{cm}^{-1}$  및  $610\text{cm}^{-1}$  근처에서의 SiH 흡수량이 감소하고 있음을 알 수 있었다. n- 및 p-type으로 doping이 된 박막에 비하여 undoped 박막에서 감소율이 크게 측정되었다. 이러한 결과는 빛의 조사에 의한 전도도의 감소 경향과 일치된 효과를 나타내는 것으로서, 증착된 박막의 전도도는 그 박막에 존재하는 실리콘과 수소의 결합상태(특히, SiH의 흡수량)와 밀접한 관계에 있음을 알 수 있다. 또한, 4시간동안 조사된 박막을  $180^\circ\text{C}$ 에서 약 30분간 가열한 후 SiH 흡수는 거의 빛이 조사되기 전의 상태로 복귀되고 있음을 관측할 수 있었으며, 가시광선 영역에서는 빛의 조사에 의한 흡수량의 변화는 매우 미소한 양으로 측정되었다.

III. 결 론

PECVD 방식에 의하여 제작된 undoped 및 doped a-Si:H박막에 대한 IR spectrum을 측정한 결과, 동일한 증착조건하에서 p-type 보다 n-type 박막이 SiH 흡수량이 더 큰 값을 나타내었으며 doping ratio가 증가할 수록 SiH 흡수량도 증가하였다. 또한, n-type에서는 증착온도가 증가할 수록 SiH 흡수량이 증가하였으나, p-type의 경우에는  $350^\circ\text{C}$ 보다는  $250^\circ\text{C}$  근처에서 증착된 박막에서 최대의 SiH 흡수량을 나타내었다.

비정질 실리콘 박막에 장시간의 빛이 조사됨에 따라서 암전도도의 감소, 활성화에너지의 증가 및 SiH 흡수량의 감소가 관측되었고, 이러한 효과는 lightly doped 박막이거나 undoped 박막일수록 전기적, 광학적 특성의 변화가 심각하게 나타났으며, 광전도도 및 가시광선 영역에서의 흡수량의 변화는 거의 없는 것으로 분석되었다.

비정질 실리콘 박막의 전기적, 광학적 특성의 제조조건에 대한 안정성을 검토한 본 연구는, 그 박막을 이용한 소자의 설계 및 신뢰도 문제에서 필수적으로 고려되어야 할 결과라 사료된다.

[ 참 고 문 헌 ]

- [1] Carlson, D.E. (1977) IEEE Trans. Electron Devices ED-24, 449.
- [2] Tsukada, T., Baji, T., Yamamoto, H., Takasaki, Y., Hirai, Ando, H., and Akiyama, T.(1979). Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet. pp.134.
- [3] H.F. Sterling and R.C.G. Swann, Solid State Electron, 8(1965), 653, R.C. Chittick, J.H. Alexander and H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116(1969), 77.
- [4] Staebler, D.L., and Wronski, C.R. (1977), Appl. Phys. Lett., 31, 292.
- [5] M.H. Brodsky, M. Cardona, and J.J. Cuomo, "Infrared and Raman Spectra of the Silicon-Hydrogen Bonds in Amorphous Silicon Prepared by Glow Discharge and Sputtering," (1977) Phys. Rev. B., Vol.16, No.18, pp.3556-3571.
- [6] Wronski, C.R. (1978), Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf., 13th, Washington, D.C., p.744, IEEE, New York.
- [7] Jousse, D., Basset, R., Delionibus, S., and Bourdon, B. (1980) Appl. Phys. Lett. 15, 208.

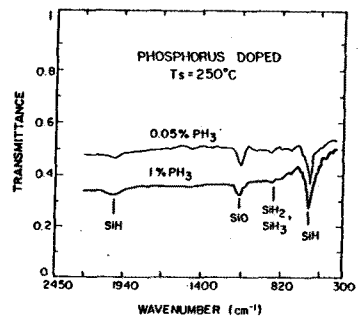
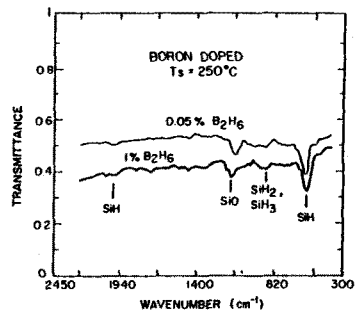


그림 1.



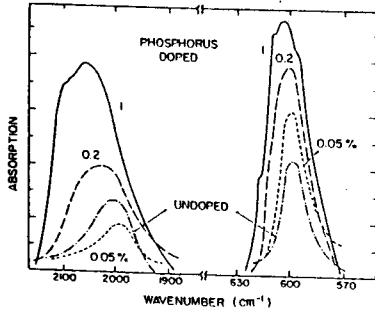


그림 2.

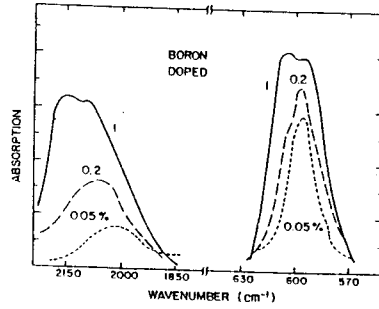


그림 3 →

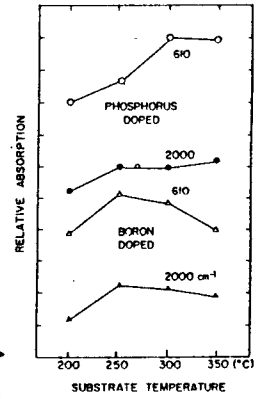


그림 4.

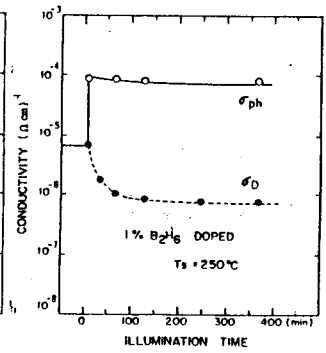
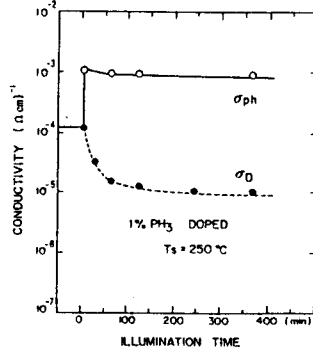
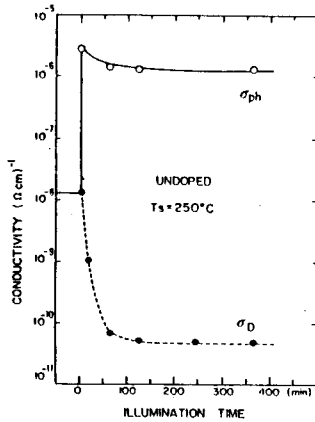


그림 5.

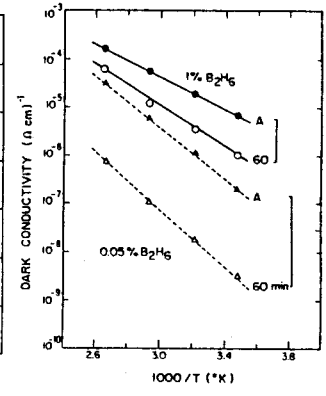
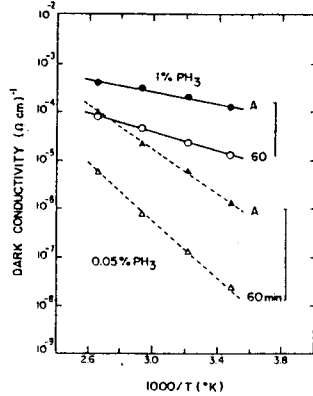
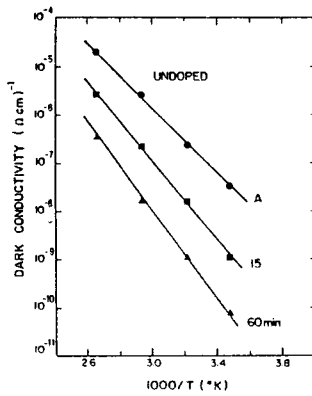


그림 6.

