

RPCVD system을 이용한 $\mu\text{-Si:H}$ 의 저온 직접 성장 연구

안병재, 김도영, 임동건, 이준신
 성균관대학교 전기전자컴퓨터공학부 신소재연구소실

The study of direct $\mu\text{-Si:H}$ film growth using RPCVD system in low temperature

Byeong-Jae Ahn, Do-young Kim, Dong-gun Lim, Junsin Yi
 School of Electrical and Computer Engineering, Sungkyunkwan University

Abstract - This paper presents direct $\mu\text{-Si:H}$ thin film growth on the glass substrates using RPCVD system (remote plasma chemical vapor deposition) in low temperature. Hydrogenated micro-crystalline silicon deposited by RPCVD system in low temperature is very useful material for photovoltaic devices, sensor applications, and TFTs (thin film transistors). Varying the deposition conditions such as substrate temperature, gas flow rate, reactive gas ratio (SiH_4/H_2), total chamber pressure, and rf power, we deposited $\mu\text{-Si:H}$ thin films on the glass substrates (Corning glass 1737). And then we measured the structural and electrical properties of the films.

를 가지고 있으며, 또한 photosensitivity (10^2 이하)가 낮은 특성을 가지고 있기 때문이다. 이러한 특성은 TFT의 active layer, 태양전지, 센서등의 분야에 응용되어, 각 소자들의 특성 향상에 기여하리라 사료된다.

1. 서 론

기존의 수소화된 비정질 실리콘은 저온 공정 하에서 대면적화가 쉽고, 좋은 계면특성을 가지고 있어 이중접합 (insulator/a-Si:H, metal/a-Si:H)을 형성 할 수 있는 장점 등을 가지고 있어 현재 널리 사용되어지고 있다(1). 그러나 이동도가 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 정도로 낮고, 수소의 이동도가 크기 때문에 적은 열이나 빛에도 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 미세결정 실리콘 성장을 위하여 PECVD, ECR (electron cyclotron resonance)-CVD, photo-CVD, EBEP(electron beam excited plasma)-CVD, Hot-wire CVD 등과 같은 증착 장비를 이용한 다양한 성장방법들이 연구되고 있다. 표 1에 국내의 관련 기술을 요약하여 도표로 나타내었다. 그러나, 기존에 연구된 성장방법들은 박막의 특성을 부분적으로 개선하였지만, 아직도 많은 연구가 필요한 상태이다.

표 1. 최근 연구된 증착 방법에 따른 $\mu\text{-Si}$ 의 특성

Method	Mobility (cm ² /Vs)	Grain size (Å)	Temp. (°C)	Area (Inch)	Reference
PECVD	low	-	550		(2)
ECR-CVD	1~2	-	250 ~350	2x2	(3)
Photo-CVD	-	110 ~190	250		(4)
EBEP-CVD	-	100	300		(5)

이러한 $\mu\text{-Si:H}$ 는 구조적으로 결정성 박막으로 성장되어 있으므로 열적, 광학적 안정성이 a-Si:H에 비하여 좋은데, 이는 $\mu\text{-Si:H}$ 가 높은 압전도도, 반송자 이동도

2. 본 론

2.1 실험방법

RPCVD system (Remote plasma chemical vapor deposition system)을 사용하여 유리기판 (corning glass 1737) 위에 $\mu\text{-Si:H}$ 를 직접 성장하였다. 우선 유리기판 위의 오염을 제거하기 위하여 다음의 4단계로 세척을 하였다. 1) 초음파 세척기를 이용하여 아세톤으로 10분간 초음파 세척 2) 메탄올으로 10분간 초음파 세척 3) DI Water로 수회 행균 4) 질소 가스를 불어주어 유리기판 건조. 반응기체로서 헬륨 (He)으로 80% 희석된 SiH_4 기체를 수소(H_2)기체와 혼합하여 $\mu\text{-Si:H}$ 를 증착하였다. 증착조건 변화에 따른 박막의 특성을 조사하기 위하여 반응가스 비율 (SiH_4/H_2), 증착시 전계 압력, 기판온도, rf power, 증착시간을 조절하여 박막을 증착한 후 박막의 특성을 조사하였다. 본 연구에서 $\mu\text{-Si:H}$ 의 구조적 특성을 평가하기 위하여 각 조건 변화에 따른 시편들을 400mW Ar laser Raman spectroscopy (Jobin-Yvon/T64000), FT-IR spectroscopy와 AFM을 이용하여 결정화도, 정성적인 화학 결합 등을 조사하였다. $\mu\text{-Si:H}$ 의 전기적 특성을 평가하기 위하여 Fluke 5110B power source와 Keithley 617 multimeter, GP-IB interface를 이용한 computer system을 사용하였고, 광원으로 할로겐 램프(power=100mW/cm²)를 이용하여 광전도도를 측정하였다. 또한 온도변화에 따른 전류-전압-온도(I-V-T) 특성을 평가하기 위하여 Thermostatic oven을 이용하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 $\mu\text{-Si:H/glass}$ 의 형태로 성장시킨 박막들의 특성을 구조적, 전기적 화학적 특징을 비교하여 최적화된 $\mu\text{-Si:H}$ 막 성장 조건을 알아보았으며 본 연구에서 적용된 유리 기판위에 성장된 $\mu\text{-Si:H}$ 박막의 변화된 성장 조건을 아래의 표 2에 나타내었다.

표 2. 본 연구에서 적용된 $\mu\text{-Si:H}$ 박막의 증착조건.

실험 1	실험 2	실험 3	실험 4
Pressure (mTorr)	SiH_4/H_2 ratio (%)	Sub. temp. (°C)	rf power (W)
77 ~ 120	1.3 ~ 3.6	25 ~ 550	50 ~ 200

2.2.1 $\mu\text{-Si:H}$ 의 구조적 특성

각각의 조건에 따라 증착된 시편들을 Raman spectroscopy를 이용하여 결정성 분석을 하였다. 그림 1은 표 2에서 보인 실험 1에서 반응성 가스의 전체 압력변화에서 압력이 88 mTorr되는 곳에서 우수한 결정성이 조사되었으며 그것으로부터 계산되어진 crystalline volume fraction(X_c) [6]은 60%이었으며 압력이 증가함에 따라 88mTorr에서 최대였다가 계속해서 압력이 증가하면 X_c 는 감소하였다.

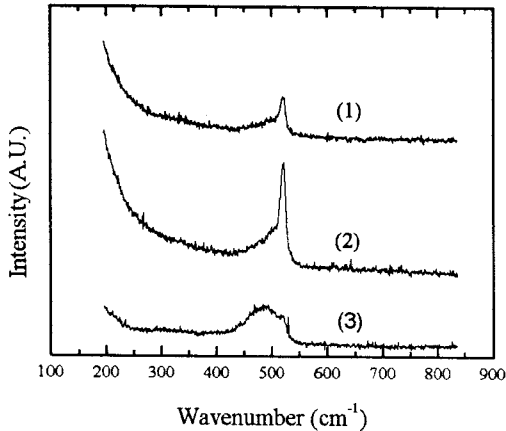


그림 1. 반응기체의 전체 압력(P_{total})의 변화에 따른 Raman Spectroscopy (1) 77 mTorr (2) 88 m (3) 120 mTorr

실험 2에서는 반응가스 비율 (SiH_4/H_2 ratio)이 1.3%에서 521 cm^{-1} 의에서 높은 Raman intensity를 얻을 수 있었으며 상대적으로 작은 480 cm^{-1} 의 비정질 shoulder가 나타났다. 또한, 1.3%이상으로 반응가스 비율이 증가함에 따라 결정성 peak인 521 cm^{-1} 의 peak 점차 낮아지고 shoulder는 넓어지는 것이 관측되었다. 결국 3.6%이상에서는 비정질 상으로 막이 성장함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 유리기판의 표면에서 결정질 실리콘이 성장하기 위해서는 plasma 상태에서 SiH_4 가스가 분해되어 SiH_3 , SiH_2 , SiH 의 형태로 표면으로 흡수(absorption)된 후 표면반응을 거쳐 H_2 가스를 방출(desorption)한 후 결정화를 위한 초기핵자(nuclei)가 생성되게된다. 그러나, 반응가스 비율이 높아지면 SiH_4 의 부분압이 높아짐과 동시에 증착 속도가 증가하여 표면 반응후 핵자가 생성되기 위한 결정화를 위한 시간이 충분치 못하기 때문인 것으로 사료된다. 실험 3은 증착 온도를 가변함에 따라 나타난 결정성은 실온에서는 비정질 상이 형성되었다. 이러한 결과는 저온에서는 기판표면에 흡수된 반응물의 표면이동도가 매우 낮으며 동시에 결정화에 필요한 활성화에너지가 부족하기 때문이라 사료된다. 이러한 특성은 300°C 이상의 증착온도가 증가함에 따라서 X_c 는 크게 변하지 않았으며 결과적으로 효과적인 결정성을 이루기 위한 기판 온도 범위는 300°C 주변이라 사료된다. 실험 4의 rf power의 경우 낮은 power에서는 높은 X_c 값을 보이다가 rf power가 높아지면 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 rf power가 높아지면 plasma에서 생성된

heavy ion들에 의한 결정화된 박막표면의 손상등에 의해서 결정성이 저해되는 것으로 사료된다. 각각의 실험에서 얻어진 박막의 결정화도를 표 3에 나타내었다.

수소에 의해서 최적인 $\mu\text{-Si:H}$ 박막에 존재하는 H binding은 구조적, 전기적 특성을 예측하는데 이용될 수 있어 본 연구에서는 FT-IR(fourier transform - infrared spectroscopy)을 이용하여 Si와 H간의 화학적 결합을 조사하였다. 아래의 그림 3은 박막 성장조건이 $P_{total}=88\text{ mTorr}$, $\text{SiH}_4/\text{H}_2=1.3\%$, rf power= 50 W 이며, 기판온도는 실온[그림 2 (1)]과 300°C [그림 2 (2)]에서 성장된 박막과 동일한 조건에서 3.8배의 두께로 성장된 시료[그림 2 (3)]의 FT-IR 곡선이다. 그림에서 peak (a)는 640 cm^{-1} 에서 SiH wagging vibration을 가지는 peak이며 890 cm^{-1} 과 840 cm^{-1} 에서 나타나는 SiH_2 와 SiH_3 의 bond binding vibration이 shift되어 880 cm^{-1} 의 (c)에서 조사되었다. 실온에서 성장된 (1) 시료의 경우 (b)의 $1800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 peak은 결정화된 Si의 결합에서 나타나는 것으로 SiH vibration에 의한 것이다.[7] 이것은 반응시 adatom들의 낮은 이동도가 원인이 되어 존재하는 결합위치(defect site)에 H 원자가 결합하여 나타나는 결과라 사료된다. 그러나 (2) 시료의 경우 결정화를 위한 충분한 에너지가 존재하므로 결합에 의한 H binding이 나타나지 않았다. (2) 시료를 3배 이상의 시간 동안 두꺼운 박막을 성장시키는 경우 (3) 시료와 같이 SiH vibration이 SiH_2 stretching으로 변하게 된다.

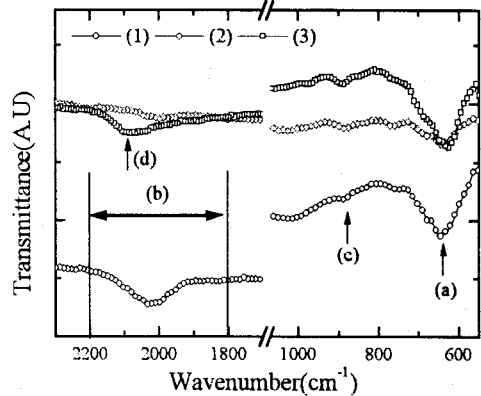


그림 2 온도변화와 두께증가에 따른 FT-IR 곡선 (1) 실온에서 증착된 a-Si:H, (2) 300°C 에서 증착 $\mu\text{-Si:H}$, (3) 300°C 에서 2시간 증착된 $\mu\text{-Si:H}$

2.2.2 $\mu\text{-Si:H}$ 의 전기적 특성

다양한 조건에서 증착된 $\mu\text{-Si:H}$ 박막의 전기적 특성을 평가하기 위해서, 전류-전압(I-V) 특성, 전류-전압-온도(I-V-T) 특성, 그리고 광-전류-전압(L-I-V) 특성을 측정하였다. 이로부터 암 전류-전압특성을 분석하여 dark conductivity(σ_d)와 photo conductivity(σ_p), photosensitivity(σ_p/σ_d), 그리고, 활성화 에너지(E_a)를 계산하였다. 그림 3은 실험 2의 시료에 대한 I-V, L-I-V 곡선이다. 표 3에서 정리된 X_c 로부터 결정화도가 클수록

표 3. 본 연구에서 적용된 $\mu\text{-Si:H}$ 박막의 성장변수와 각각의 crystalline volume fraction(X_c).

실험	실험 1 (mTorr)				실험 2 (%)				실험 3 ($^\circ\text{C}$)				실험 4 (W)					
조건	77	88	98	110	120	1.3	2.0	2.8	3.6	RT	200	300	450	550	50	100	150	200
X_c (%)	53	60	52	48	49	60	51	47	45	0	60	58	58	56	60	60	54	52

상대적으로 높은 σ_d 를 가지는 것으로 관찰되었다. 반면, 결정화도가 증가할수록 σ_p/σ_d 가 감소하여 비정질상의 박막에서 분석된 10^4 이상의 값에서 최소 114로 광학적 안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 μ -c-Si:H 박막이 결정화가 진행됨에 따라 박막 내부의 전기적 trap site가 감소하여 전기 전도도가 향상하게 되며 광학적으로는 안정성이 높아지기 때문이다.

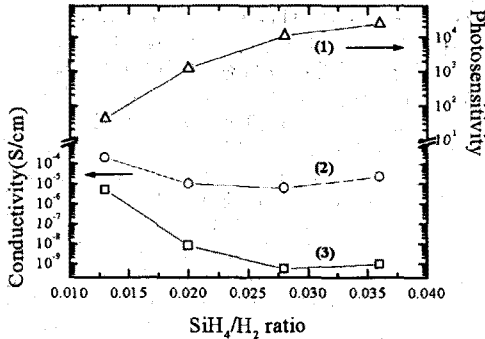


그림 3. 반응가스 비에 따른 Conductivity Photosensitivity (1) photosensitivity(σ_p/σ_d) photo conductivity(σ_p) (3) dark conductivity

그림 4.에는 실험 2의 온도-전류-전압 특성에 대한 조사로부터, 암 전도도와 $1/T$ 의 관계를 보인 것이다. 반응가스 비율이 낮은 1.3%에서 가장 높은 암 전도도를 보였으며, 반응가스 비율이 높아질수록 암 전도도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 결정화가 진행됨에 따라 전도도가 증가하여온 경향과 일치한다. 또한 이 온도-전류-전압 특성으로부터 σ_d vs $1/T$ 의 Arrhenius plot 으로부터 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 활성화 에너지는 $E_a = E_c - E_f$ 이므로 이상적인 intrinsic Si의 활성화 에너지의 경우 에너지 갭의 1/2인 0.55가 된다. 즉 결정화가 이루어질수록 intrinsic 단결정 실리콘의 활성화 에너지에 접근하게 된다. 이로부터 본 연구에서 1.3%의 반응성 가스비를 갖는 시료의 경우 0.51 eV로 0.55eV에 가장 접근하고 있었으며 결정화도가 가장 큰 박막으로 조사되었다.

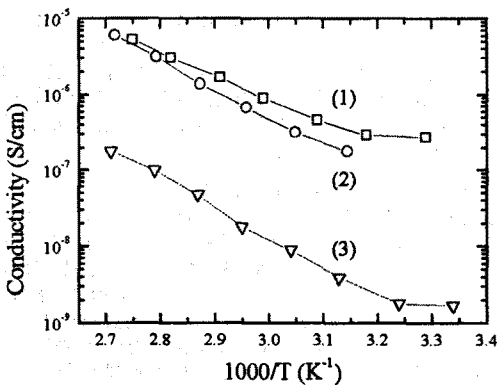


그림 4. 반응가스 비에 따른 dark conductivity와 도와의 관계 (1) $SiH_4/H_2 = 1.3\%$ ($E_a = 0.50$ eV), (2) $SiH_4/H_2 = 2.0\%$ ($E_a = 0.25$ eV), (3) $SiH_4/H_2 = 0.77$ eV).

3. 결 론

본 연구로부터 RPCVD system을 사용하여 저온에서 μ -c-Si:H 박막을 직접 성장이 가능하였다. 다양한 성장 변수의 변화로부터 결정성이 우수하고 전기적으로 안정한 시료의 최적화된 성장조건은 $P_{total} = 88$ Torr, 반응성 가스(SiH_4/H_2) 비율=1.3%, $T_{sub} = 300^\circ C$, rf power=50W, $t_{SI} = 640$ Å에서 얻을 수 있었다. 최적의 성장 조건에 대한 결정성 분석으로부터 $X_c = 60\%$ 를 얻었다. IR 분석으로부터 defect에 의한 SiH binding이 감소하였으며 두께가 증가함에 따라 SiH_2 stretching이 증가하였다. 그리고, photosensitivity (σ_p/σ_d)는 약 114로 비정질상의 박막보다 광학적으로 안정함을 알 수 있었다. 결정화도가 높을수록 낮은 값을 나타내었다. 또한 Raman 분석을 통하여 결정화도가 클수록 상대적으로 높은 암전도도를 가지는 것으로 조사되었다.

[감사의 글]

본 연구는 산업자원부 선도기술개발사업(G7) 과제의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다. 이에 저자 일동은 감사의 말씀을 드립니다.

[참 고 문 헌]

- [1] Toshihisa Tsukada, "TFT/LCD, Liquid crystal displays addressed by thin-film transistors", Japanese Technology Reviews, Vol. 29, p54-56, Gordon and Breach Publishers, 1996.
- [2] Takeshi Arai and Hajime Sihrai, "Role of SiH_4 Gas Heating in the Growth of Hydrogenated Microcrystalline Silicon" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, L676-L679, 1996.
- [3] P. Bulkin, A. Hofrichter, R. Brenot, B. Drevillon, "Deposition of microcrystalline silicon in an integrated distributed electron cyclotron resonance PECVD reactor", Thin solid film, Vol. 337, 37-40, 1999.
- [4] Jae-Hoon Jang and Koeng-Su Lim, "Preparation of High-Quality undoped Microcrystalline Silicon with High Deposition Rate Using Mercury-Sensitized Photochemical Vapor Deposition Method", Jpn. J. Appl. phys., Vol. 35, part 1, No. 11, 5625-5630, 1996.
- [5] Mitsuru Imaizumi, Kazuhiko Okitsu, Masafumi Yamaguchi, and Tamino Hara, "Growth of microcrystalline silicon film by electron beam excited plasma chemical deposition without hydrogen dilution", J. Vac. Sci. A, Vol. 16, No. 5, 3134-3137, 1998.
- [6] Masatoshi Wakagi, Toshiki Kaneko, Kiyoshi Ogata and Asao Nakano, "Crystallinity analysis of amorphous-crystalline mixed phase silicon films using EXAF method", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 283, 555-560, 1993
- [7] H. Richter and L. Ley, "Optical properties and transport in microcrystalline silicon prepared at temperature below $400^\circ C$ ", J. Appl. Phys., Vol. 52, No. 12, 7281-7286, 1981.