

Buffer layer를 이용한 저온 $\mu\text{c-Si}/\text{CaF}_2/\text{glass}$ 박막성장연구The Study of Low Temperature $\mu\text{c-Si}/\text{CaF}_2/\text{glass}$
Film Growth using Buffer Layer김도영, 안병재, 임동건, 이준신
(Do-Young Kim, Byung-Jae Ahn, Dong-Gun Lim, Junsin Yi)

Abstract

This paper describes direct $\mu\text{c-Si}$ thin film growth by RPCVD system in a low temperature for thin film transistor (TFT), photovoltaic devices, and sensor applications. Experimental factors in a low temperature direct $\mu\text{c-Si}$ film growth are presented in terms of deposition parameters: SiH_4/H_2 ratio, chamber total pressure, substrate temperature, rf power, and CaF_2 buffer layer. The structural and electrical properties of the deposited films were studied by means of Raman spectroscopy, I-V, L-I-V, X-ray diffraction analysis and SEM. we obtain a crystalline volume fraction of 61%, preferential growth of (111) and (220) direction, and photosensitivity of 124. We achieved the improvement of crystallinity and electrical property by using the buffer layers of CaF_2 film.

Key Words(중요용어) : $\mu\text{c-Si}$, RPCVD, Buffer layer, Thin film transistor, CaF_2 , Low temperature

1. 서 론

최근에 박막트랜지스터(TFT), 태양전지, 그리고 기능성 박막으로 응용되는 $\mu\text{c-Si}$ 은 구조적으로 결정성 박막화되어 있으므로 열적, 광학적 안정성이 a-Si에 비하여 우수한 특성을 가지고 있으며 기존의 epi-Si과는 달리 대면적 기판 위에 저온 성장이 가능하다. 전기적으로는 a-Si:H에 비하여 높은 압전도도를 가지며 photosensitivity가 낮아서($<10^2$) 광학적 안정성이 우수하다. 이러한 특성은 AMLCD 응용에서 back light에 의하여 야기되는 a-Si:H TFT에서 V_{th} 증가나 소자신뢰도 저하를 $\mu\text{c-Si}$ 으로 대체함으로써 특성향상이 가능하리라 사료된다. 또한 a-Si:H에 비하여 높은 이동도($2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이상)는 TFT의 동작특성을 향상시킬 것이다. 이러한 특성향상을 위하여 PECVD, ECR-CVD, photo-CVD, EBEP-CVD [1-4]등 다양한 성장방법이 제안되었다. 그러나 연구된 성장방법들은 박막의 특성을 부분적으로 개선하였지만 아직도 많은 연구가 필요한 상태이다. 기존에 간과하여 왔던 문제점은 AMLCD의 기판으로 사용되는 유리기판은 Si과는 다른 종류의 기판이므로 표면처리 없이 성장되는 $\mu\text{c-Si}$ 의 경우 결정성이나 grain size, 전기적특성 측면에서 우수한 특성을 보이지 못한다. 이러한 단점을 극복

하기 위하여 본 연구에서는 Si과의 격자부정합(5%)이 낮고 결정구조(다이아몬드구조)가 유사한 CaF_2 박막[5]을 buffer layer로 이용하여 $\mu\text{c-Si}$ 의 결정성과 동시에 전기적 특성을 향상시키는 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 $\mu\text{c-Si}$ 을 유리기판 (corning glass 1737) 위에 저온직접성장을 위하여 remote plasma chemical vapor deposition (RPCVD) 기법이 사용되었다. 유리기판은 표면의 오염을 제거하기 위하여 유기물세척을 행하였다. 반응기체로 사용된 SiH_4 은 He으로 80% 희석된 기체를 H_2 와 혼합하여 증착하였다. 증착조건 변화에 따른 박막의 특성을 조사하고 buffer layer를 이용하였을 경우의 특성을 비교하기 위하여 반응가스 비율 (SiH_4/H_2), 증착시 전체 압력, 기판온도, rf power, buffer layer 사용유무를 조절하여 박막의 특성을 조사하였다. Buffer layer로써 이용된 CaF_2 는 유리기판 위에 기상증착법을 이용하여 증착되었으며 직경 3~5mm, 순도 99.95%의 pellet형의 source가 이용되었다. 다양한 조건에 따른 특성을 조사하기 위하여 증착용 boat, 증착온도, 증착속도를 가변하여 박막의 특성을 평가하였다. 본

연구에서 μc -Si의 구조적인 특성은 조건에 따라서 Raman (Jobin-Yvon/T64000) spectroscopy를 이용하였다. 다양한 조건에서 증착된 μc -Si의 전기적 특성을 평가하기 위하여 $1.81 \times 10^2 \text{cm}^2$ 의 면적을 가진 두 개의 Mg grid전극을 이용하였다. Mg 전극은 도핑하지 않은 μc -Si와 ohmic 접합을 이루는 금속으로 알려져 있다. [6] 전류-전압(I-V)과 L-I-V(광-전류-전압) 측정을 위하여 Fluke 5110B power source와 Keithley 617 multimeter 그리고 GP-IB interface를 이용한 computer system을 사용하였다. Halogen lamp (power= 100mW/cm^2)를 이용하여 광전도도(σ_p)를 측정하였다. 암 상태에서의 전류-전압 특성을 분석함으로써 암 전도도(σ_d)를 구할 수 있었으며 광 전도도와 암전도도의 비율인 photo sensitivity를 구할 수 있었다. 또한 박막의 표면을 분석하기 위하여 SEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. μc -Si/glass의 특성

본 연구에서는 μc -Si/ CaF_2 /glass 구조와 μc -Si/glass 형태의 박막특성을 비교하여 최적화된 μc -Si의 특성을 살펴보았다. 그림 1은 박막의 결정성 평가를 위한 Raman 곡선이다. 반응기체비율(SiH_4/H_2)을 증가시키는 경우 1.3%에서 가장 큰 521cm^{-1} 의 결정 Si의 peak이 나타났으며 1.3%이상의 gas ratio에서는 비정질 Si에서 나타나는 480cm^{-1} 의 wavenumber에서 shoulder들이 나타나기 시작하였으며 결국 3.6%이상에서는 비정질상으로 성장함을 알 수 있었다. 이러한 Raman spectroscopy 결과로부터 crystalline volume fraction(X_c)는 $X_c = I_c / (I_c + \sigma I_a)$ [7]의 관계식으로 정의된다. 여기서 박막의 grain size가 상당히 작다고 가정할 경우 σ 는 1로 취할 수 있으므로 반응기체비율이 1.3%일 경우에 $X_c = 57\%$ 로 가장 큰 값을 가지고 있었다. 이러한 특성은 증착속도의 측면에서도 비교적 잘 일치한다. 반응기체비율이 1.3%에서 3.6%까지 증가함에 따라 박막의 증착속도는 증가하였다. 이러한 증가는 반응기체인 SiH_4 의 유량이 0.4sccm에서 1sccm으로 증가하고 이와 반대로 H_2 의 유량이 32sccm에서 28sccm으로 감소함에 따라 반응기내에 SiH_4 의 부분압의 증가 때문에 나타나는 현상이다. 그러나 반응가스비율 1.3%와 2%에서의 증착속도는 현저히 낮은 값을 보이고 있는데 이는 표면에서 결정질 Si이 핵형성과 결정성장을 위한 시간이 부가적으로 요구되기 때문이다. σ_d 는 $< 10^{12} \text{S/cm}$ 이하의 낮은 전도도를 나타

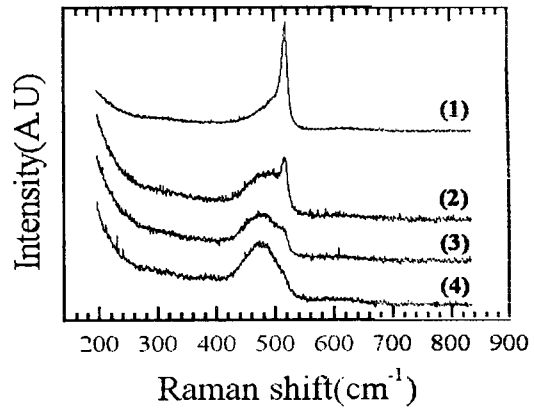


그림 1. 반응기체비율(SiH_4/H_2)에 따른 Raman 곡선 (1) 1.3%, (2) 2.0%, (3) 2.8%, (4) 3.6%.

내었으며 이러한 특성은 박막내부에 존재하는 높은 결정화도의 영향으로 사료된다. 또한 Raman 분석에서 결정화도가 클수록 상대적으로 높은 전도도를 가지는 것으로 조사되었다. 그림 2의 photosensitivity(σ_p/σ_d) 특성의 경우 낮은 결정화도를 가지는 시료의 경우 10^4 이상의 높은 값을 나타내었다. 이는 대부분의 a-Si:H의 특성에 나타나는 값들과 일치하는 결과이다. 반응기체비율을 1.3%로 고정하고 증착시

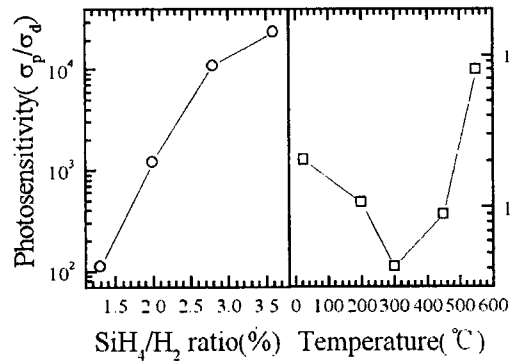


그림 2. 반응기체비율과 증착온도 변화에 따른 photosensitivity 변화도.

반응기 내부의 전체압력 변화에 따른 결정성 변화는 88mTorr에서 가장 큰 결정화 특성을 나타내고 있었으며 내부압력이 증가함에 따라서 비정질상으로 성장함을 알 수 있었다. 이러한 내부 전체압력변화를 변수로 증착된 시료의 전기적 특성은 σ_d 의 경우 결정성 특성과 동일하게 압력이 증가함에 따라서는 감소하였으며 77, 88mTorr에서 10^{12}S/cm 이상의 값을 가지고 있었다. σ_p/σ_d 는 압력과 동일하게

증가하였으며 이는 높은 내부기체압력은 박막에 다량의 비정질상을 형성시키는 것이라 사료된다. 박막 증착시 표면온도를 실온에서 550°C까지 증가시키에 따라서 나타난 결정성 특성은 실온에서는 결정화를 위한 결정화에너지가 낮으므로 박막은 비정질상으로 성장하였으며 증착온도가 증가함에 따라서 X_c 는 향상되었으며 300°C 주변에서 가장 큰 값을 가지고 있었으며 350°C 이상에서 감소하기 시작하였다. 그림 2에서 보이는 기판온도변화에 따른 σ_a , σ_p 는 결정성분석과 동일한 결과를 보였다. 결정성이 우수하였던 300°C 시료의 경우 σ_a 가 $2.09 \times 10^{10} S/cm$ 로 다른 온도에서 증착된 시료보다 큰 값을 가지고 있었다. 그러나 450°C에서 증착된 시료의 경우 300°C에서 증착된 시료에 비하여 σ_p/σ_a 가 커서 결정성은 300°C에서 증착된 시료보다 많은 비정질상을 함유하고 있음을 알 수 있었다. rf power의 경우도 동일하게 낮은 power에서는 높은 X_c 값을 보이다가 높은 power에서 X_c 가 감소하였고 증착속도의 경우 50W에서 13.06 Å/min에서 150W이상에서 10.286 Å/min으로 감소하게 되는 데 이러한 특성은 높은 rf power에 의해서 형성된 heavy한 ion들이 결정화된 μc -Si 표면을 etching하는 효과 때문에 나타나는 결과라 사료된다. 그림 3은 증착온도와 rf power에 따른 X_c 를 나타낸 그림으로써 X_c 는 온도나 rf power에 대하여 선형적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성은 위에서 논하였던 증착특성과 비교하여 볼 때 Si 박막의 성장은 저온에서는 비정질로 성장하다가 온도가 증가함에 따라 300°C에서 최적의 X_c 를 가지며 400°C 이상의 온도에서는 오히려 높은 증착속도가 원인이 되어 박막의 결정성을 저해하는 것으로 사료된다. rf power 증가의 경우에서도 높은 rf power는 결정화된 박막의 표면을

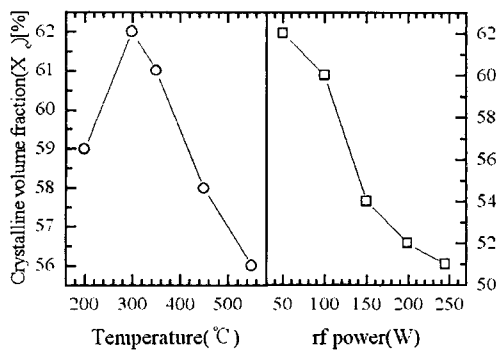


그림 3. 증착온도와 rf power 가변의 경우 Raman 분석으로 얻어진 crystalline volume fraction(X_c).

etching하게 되므로 50W의 power에서 최적의 결정성을 나타내었다. 다양한 성장조건변화로부터 μc -Si/glass의 우수한 구조적, 전기적 특성을 나타낸 시료의 최적조건은 $SiH_4/H_2=1.3\%$, $T_s=300^\circ C$, $P_{total}=88mTorr$, rf power=50W에서 1000Å 이하로 성장된 시료였다.

3-2. Buffer layer를 이용한 μc -Si의 특성

3-1에서 논의하였던 μc -Si/glass 구조에서 최적화된 시료의 하부에 buffer layer를 이용하므로써 나타난 전기적, 구조적 특성을 조사하였다. 그림 4는 CaF_2 박막증착 후 μc -Si/glass에서 최적화된 조건으로 1hr 동안 성장시킨 박막의 Raman 분석결과이다. Buffer layer를 이용할 경우 buffer layer가 없는 경우보다 높은 Raman intensity를 가지고 있었으며 buffer layer의 증착온도가 낮을수록 높은 intensity를 가지고 있었으며 3%정도의 X_c 향상이

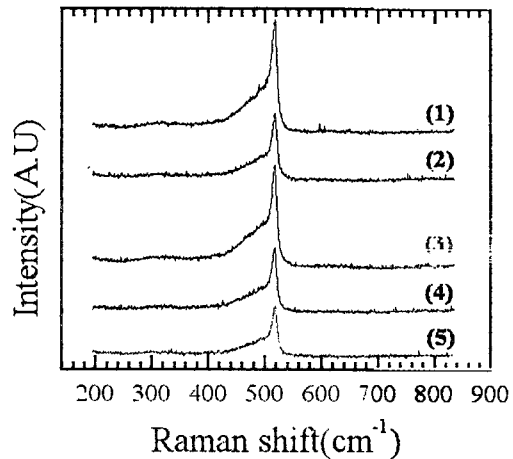


그림 4. μc -Si/ CaF_2 /glass에 대한 Raman 분석결과 (1) coil boat, RT, fast* deposition, (2) coil boat, 300°C, fast deposition, (3) furnace boat, RT, slow** deposition, (4) furnace boat, 300°C, slow deposition, (5) without CaF_2 layer.
*fast : 8~9nm/s, **slow : 0.12~0.23nm/s.

조사되었다. 결정화된 μc -Si/ CaF_2 /glass의 결정 성장방향을 조사하기 위하여 XRD를 측정하였다. 그림 5의 XRD 분석결과에서 박막은 (111), (220) 방향의 결정성장하고 있음을 알 수 있었으며 저온에서 성장된 buffer layer에서 선명한 peak intensity가 나타났다. 이러한 특성은 CaF_2 buffer layer가 박막의 결정성장에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있

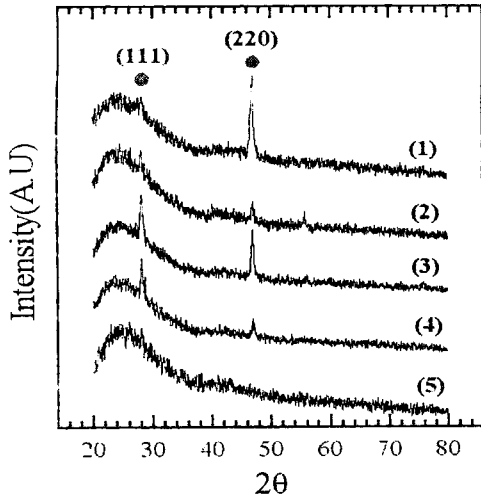


그림 5 μc -Si/CaF₂/glass에 대한 XRD 결과 (그림 4의 조건과 동일)

있으며 buffer layer가 결정성 성장에 영향을 미치는 것이라 사료된다. 그림 6은 결정의 grain을 관찰하기 위하여 SEM 사진으로서 원형의 grain들이 706Å로 성장하였음을 알 수 있다. 이러한 큰 grain size는 photo-CVD나 EBEP-CVD에서 얻어진 것에 7배 향상된 결과이다. Buffer layer의 증착속도에 따라서 얻어진 전기적 특성분석결과 σ_d 는 10¹²S/cm 이상으로 조사되었으며 photosensitivity의 경우 124~643정도로 조사되었다. 큰 grain size에 비하여 낮은 전도도값은 μc -Si/glass에서 조사된 것과 동일하게 같이 μc -Si 박막자체의 높은 결함밀도가 원인이 되어 나타난 결과라 사료된다. 이러한 결함 밀도는 향후 수소화 열처리나 고밀도 plasma 증착

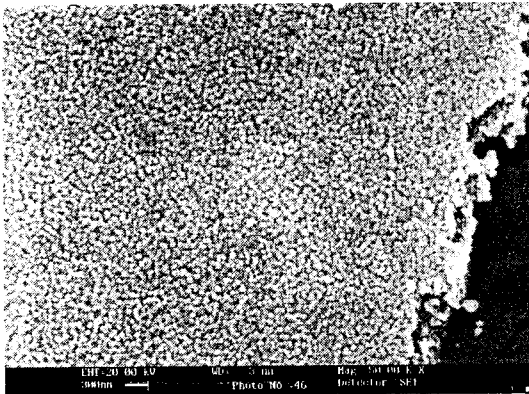


그림 6. μc -Si/CaF₂/glass 구조의 SEM 사진 (μc -Si t=637Å, CaF₂ t=2100Å).

법으로 해결이 가능하다. 다양한 μc -Si/CaF₂/glass 구조로부터 개선된 향상된 전기적, 구조적 특성이 조사되었으며 향후 TFT 소자응용에서 다양한 측면에서 특성 개선이 가능하리라 사료된다.

4. 결 론

구조적인 안정성이나 전기적으로 우수한 μc -Si은 RPCVD를 이용하여 저온에서 직접성장이 가능하였으며 CaF₂를 buffer layer로 이용하여 향상된 결정화도와 전기적 향상이 가능하였다. 본 연구에서 가장 우수한 조건으로 성장된 시료는 SiH₄/H₂: 1.3%, P_{total}=88mTorr, T_s=300°C, rf power=50W으로 μc -Si가 637Å 증착되고 buffer layer로써 CaF₂ 박막을 2100Å 증착한 경우 X_c=61%, σ_p/σ_d =124, (111), (220)로 성장하는 시료를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 G7과제에 의해서 지원되었으며 이에 저자 일동은 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- [1] Takeshi Arai and Hajime Sihrai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, (1996), p L676-L679.
- [2] P. Bulkin, A. Hofrichter, R. Brenot, B. Drevillon, Thin solid film, Vol. 337, (1999), p 37-40.
- [3] Jae-Hoon Jang and Koeng-Su Lim, Jpn. J. Appl. phys., Vol. 35, part 1, No. 11, (1996), p 5625-5630.
- [4] Mitsuru Imaizumi, Kazuhiko Okitsu, Masafumi Yamaguchi, and Tamino Hara, J. Vac. Sci. Techno. A, Vol. 16, No. 5, (1998), p. 3134-3137
- [5] Do Young Kim, Suk Won Choi, Junsin Yi, J. KIEE, Vol. 11, No. 12, (1998), p. 1122-1127
- [6] Michio kondo, Yoshihiko Chida, Akihisa Matsuda, J. Non-Crystalline Solids, Vol. 198, No. 200, (1996), p. 178-181.
- [7] Masatoshi Wakagi, Toshiki Kaneko, kiyoshi Ogata and Asao Nakano, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 283, (1993), p. 555-560.