

Hot Wire CVD법에 의한 미세결정 실리콘 박막의 저온 증착

이정철, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준
한국에너지기술연구소, 태양광발전연구팀

Low Temperature Deposition of μ c-Si:H Films by Hot Wire CVD

Jeong Chul Lee, Ki Whan Kang, Seok Ki Kim, Kyung Hoon Yoon, Jinsoo Song and I Jun Park
Photovoltaic Research Team, Korea Institute of Energy Research

Abstract - This paper presents deposition and characterizations of microcrystalline silicon(μ c-Si:H) films prepared by hot wire chemical vapor deposition at substrate temperature at 300°C. The flow rates of SiH₄ gas are critical parameter for the formation of Si films with microcrystalline phase. We could obtain μ c-Si:H with columnar grain structure and volume fraction of 75% without H₂ dilution. The electronic properties, hydrogen bonding configurations, and H₂ concentration inside the films are also strongly affected by SiH₄ flow rate, which is provided in this paper.

1. 서 론

최근들어 유리과 같은 저가의 기판을 이용하여 미세결정 실리콘(microcrystalline silicon; μ c-Si:H) 박막 성장에 관한 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 그러나 태양전지나 TFT(Thin Film Transistor)와 같은 소자 응용을 위해서는 낮은 기판온도(500°C 이하)에서 고품질의 실리콘 박막 증착이 요구되므로, SPC(Solid Phase Crystallization)^[1]나 ZMR(Zone Melting Recrystallization)^[2]과 같은 재결정화 방법은 높은 재결정화 온도로 인해 그 응용이 제한된다. 따라서 기판을 저온으로 유지한 채 미세결정 혹은 다결정 실리콘 박막을 직접 유리나 금속기판위에 증착시키는 방법들이 관심을 받기 시작하였는데, 대표적인 방법으로는 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)^[3], VHF(very high frequency) CVD^[4], ECR(electron cyclotron resonance) CVD^[5], 열선 CVD(hot wire CVD)^[6] 등을 들 수 있다.

열선 CVD는 1979년 H. Wiesemann^[7]에 의해 최초로 개발된 후 태양전지와 TFT 분야에서 고품질의 비정질 또는 다결정 박막 실리콘 증착용으로 연구가 이루어져 왔다. 열선 CVD는 고온(1600 ~ 2000°C)으로 가열된 열선(W, Ta 등)을 이용해 SiH₄을 분해한 후 기판에 증착시키는 방법으로서, 기존의 플라즈마를 이용한 방법에 비해 증착속도가 10배 이상 높으며, 플라즈마에 의한 막의 손상이 적은 것이 장점이다. 또한 열선 CVD로 증착된 비정질 실리콘 박막 태양전지는 기존의 PECVD가 가지는 광 열화현상(Staebler-Wronski Effect)이 없어 관심이 높아지고 있다.

본 논문에서는 열선 CVD법을 이용하여 유리기판에 미세결정 실리콘을 증착하고, 반응압력, 수소 혼합비, 텅스텐 열선온도, 열선-기판 거리에 따른 막의 전기적 특성, 결정구조, 수소 결합구조 등을 분석하였다.

2. 결과 및 고찰

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 열선 CVD장치^[8]는 크게 시료삽입을 위한 보조반응실과 막의 증착을 위한 주 반응실로

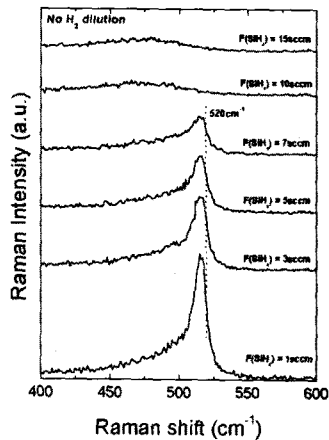
구성되어 있다. 가스의 분해를 위해 사용된 열선은 두께가 0.5mm인 고순도 텅스텐 선을 사용하였으며, 열선 지지대로는 고순도 동(Cu)을 사용하였다. 텅스텐 열선의 온도는 비접촉 온도센서(optical pyrometer, TR630, Minolta)를 사용해 주 반응실 상부를 통해 측정하였다.

기판으로는 유리(Corning 7059)와 (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 막의 증착에 앞서 먼저 보조 반응실을 통해 시료를 주 반응실로 주입한 다음 10⁻⁷Torr까지 진공배기 하였다. 다음으로 텅스텐 열선의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 열선온도를 2000°C 이상으로 가열한 채 10분간 예열(pre-heating) 하였다. 이때 기판위로 불순물이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 기판에 근접한 shutter를 이용하였다. 실험에 사용된 가스는 SiH₄(순도 99.999%)과 H₂가스이며 유량조절기(MFC)를 통해 반응실 내부로 주입시키고, 반응실 내부의 압력은 자동 압력조절장치를 사용해 원하는 값으로 조정하였다.

증착된 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor 2000)를 이용해 측정하였다. 막의 결정구조를 관찰하기 위해 Raman 분광특성과 X-선 회절분석(Cu K α , λ = 1.5404Å)을 이용하였다. 막의 압전도도(α_d)와 광전도도(α_p)는 간격 0.3mm인 Au co-planar 전극을 형성시켜 측정하였으며, 광전도도의 경우 인공태양(solar simulator)으로 AM 1.5, 100mW/cm²의 빛을 조사하여 측정하였다. 막 내부로 유입된 수소의 결합구조를 알아보기 위해 IR 측정을 하였다.

2.2 SiH₄ 유량 의존성

증착된 실리콘 박막의 결정특성을 관찰하기 위해 Raman 분광특성을 조사하였다. [그림 1]은 P_g 50mTorr, 수소 혼합비 0, d_{w-s} 30mm, T_w 1800°C로 유지한 채 SiH₄ 유량을 1에서 15sccm 변화시켰을 때 막의 Raman 분광특성을 나타낸 것이다. SiH₄ 유량 범위 1-7sccm에

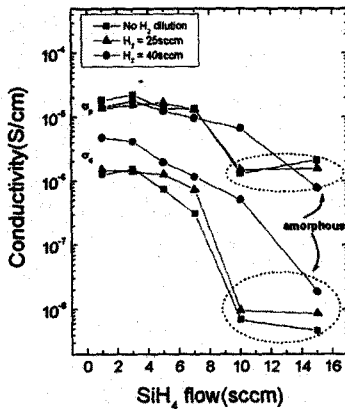


[그림 1] SiH₄ 유량에 따른 Raman 특성

서 증착된 막은 520cm^{-1} 부근의 TO Mode 피크가 존재함으로 보아 미세결정 상을 가지는 막이 증착 되었음을 알 수 있으며, SiH_4 유량 증가에 따라 피크의 세기가 감소하는 것으로 보아 결정특성이 열화됨을 확인할 수 있었다. 반면 SiH_4 유량이 10sccm 이상으로 증가하자 증착된 막은 480cm^{-1} 부근의 넓은 피크를 나타내었으며 결정성을 완전히 잃어버리고 비정질로의 상변이를 일으켰다. 또한 Raman 분광특성으로부터 구한 막의 결정체적 분율(crystalline volume fraction: f_c)은 SiH_4 유량 증가와 함께 감소하였으며, 1sccm 의 SiH_4 유량에서 약 55%의 최고 값을 나타내었다.

2.3 막의 전기적 특성

SiH_4 유량 및 H_2 첨가가 증착되는 막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 암 전도도(σ_a)와 광 전도도(σ_p)를 각각 측정하였다. [그림 2]는 H_2 유량 0, 25, 40sccm 의 조건에서 SiH_4 의 유량을 1에서 15sccm 까지 변화시켰을 때 막의 σ_a 와 σ_p 의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 증착된 막이 미세결정에서 비정질로 상변이를 일으키자 막의 σ_a 는 극격히 감소하여 약 $10^{-8} \sim 10^{-9}\text{S/cm}$ 의 낮은 값을 가지며, H_2 의 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 미세결정 구조를 실리콘 막이 비정질 막에 비해 높은 암 전도특성을 가지는 것은 미세결정 실리콘의 구조적 특성 때문인 것으로 분석된다^[9]. 즉 미세결정 실리콘은 수에서 수십 nm 크기를 갖는 결정(grain)으로 구성되어 있으며, 그러한 결정 사이를 비정질의 실리콘이 채우고 있는 형태를 가진다. 이렇게 결정입계(grain boundaries)에 존재하는 비정질 실리콘은 결합밀도가 매우 높아 dark 상태에서 누설전류를 발생시키며, 여기된 전자-정공쌍의 재결합 센터로 작용하기도 한다. 반면 막의 σ_p 는 σ_a 에 비해 수십 (미세결정 영역)에서 수백 (비정질 영역)배 이상의 높은 값을 가졌으며, σ_a 와 마찬가지로 SiH_4 유량 증가와 함께 다소 감소하는 특성을 나타내었다.



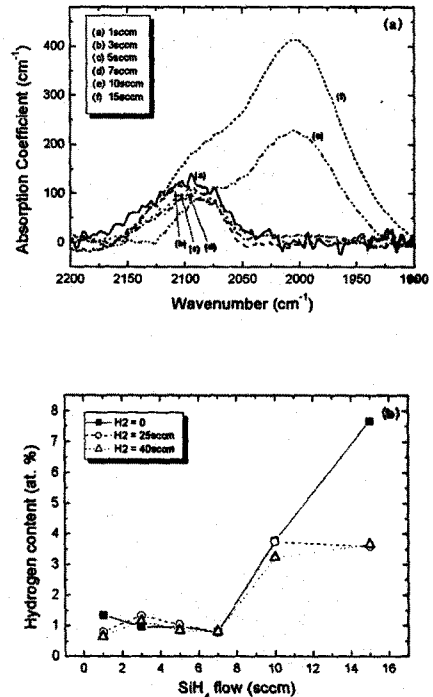
[그림 2] SiH_4 유량 및 수소 혼합비 변화에 따른 $\mu\text{-c-Si:H}$ 의 암 및 광전도도 변화.

2.4 수소 결합구조

$\mu\text{-c-Si:H}$ 박막 내부에 존재하는 수소의 결합구조를 알아보기 위해 FTIR(Fourier Transform Infrared) 투과도를 측정하였다. [그림 3] (a)는 서로 다른 SiH_4 유량에서 증착된 실리콘 막의 IR 흡수계수를 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있는 분명한 특성은 증착된 막이 미세결정 구조를 가질 경우(즉, SiH_4 유량 $1\text{sccm} - 7\text{sccm}$ 에서 증착된 실리콘 박막) Si-H_x의

stretching mode^[10]를 나타내는 2090cm^{-1} 피크만이 존재하고 비정질 실리콘 박막에서 주로 나타나는 2000cm^{-1} 의 파수에서 Si-H bond stretching^[10]에 의한 피크는 존재하지 않았다. 반면, 막이 미세결정에서 비정질 막으로 상변이를 일으키자(즉, SiH_4 유량이 10sccm 이상으로 증가하자) 2090cm^{-1} 의 흡수 피크의 세기가 감소하고 2000cm^{-1} 의 흡수 피크의 세기가 증가함을 확인할 수 있으며, 이러한 현상은 SiH_4 유량이 15sccm 으로 증가하자 더욱 분명히 확인할 수 있다. 비정질 실리콘 박막의 경우 막 내부의 수소 결합구조는 Si-H 형태로 존재하며, dangling bonds를 compensation하여 막의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다. 그러나 미세결정 실리콘의 경우에는 막 내부의 수소가 Si-H_x의 결합구조를 가지며, 미세결정과 결정사이의 결정입계(grain boundaries)나 결정 표면에 존재하는 것으로 알려져 있다.

[그림 3] (b)는 FTIR 흡수계수로부터 구한 막 내부의 수소 농도를 SiH_4 및 H_2 유량에 따라 구한 것이다. SiH_4 유량 7sccm 까지 막 내부의 수소 농도는 약 1 at. %의 낮은 값을 가지는 반면, SiH_4 유량이 10sccm 이상으로 증가하자 수소의 농도는 급격히 증가함을 확인할 수 있다. 증착된 막이 비정질의 상을 가질 경우, SiH_4 의 분해나 첨가된 H_2 가스에 의해 발생된 H 원자는 실리콘 dangling bonds를 보충하기 위해 막 내부에 존재하는 반면, 미세결정 실리콘의 경우에는 수소의 결합이 결정입계에서만 이루어지므로 비정질에 비해 막 내부의 수소 농도가 낮게 나타나는 것이다.



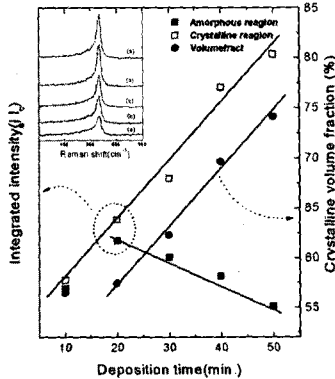
[그림 3] SiH_4 유량에 따른 FTIR 특성 변화; (a) 흡수계수, (b) 수소 농도

2.5 증착시간에 따른 특성 변화

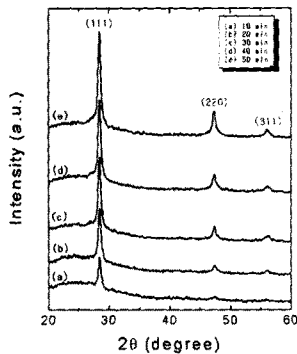
열선 CVD는 기존의 플라즈마를 이용한 방법에 비해 증착속도가 10배 이상 높은 것으로 알려져 있고, 본 연구에서도 최고 3.5nm/sec 의 높은 값을 나타내었다. 태양전지나 TFT와 같은 소자 응용에 있어 막의 높은 증

착물은 소자의 제조시간 단축에 따른 가격저감의 장점이 있으나, 저온의 기판온도(200 ~ 400°C)에서 증착되므로 분해된 전구물질(precursors)이 기판에 퇴적된 후 재자리를 찾아 결정성을 갖기 위해서는 충분한 시간이 필요하다. S. C. De 등에 따르면^[11], 실리콘 박막의 증착초기에는 비정질 혹은 결정성이 아주 낮은 막이 유리 기판에 형성되고, 증착 시간이 지날수록 막의 결정성이 향상되었다. 열선 CVD의 경우에도 이러한 현상을 관찰할 수 있었다. [그림 4]는 SiH₄ 유량 1sccm, 수소 혼합비 0, P_g 50mTorr, T_w 1800°C, 기판온도 300°C로 유지한 채, 증착시간을 10에서 50분으로 변화시키면서 증착한 실리콘 막의 결정특성 변화를 나타낸 것이다. 삽입된 그래프에 나타나 있듯이, 520cm⁻¹ 부근의 TO Mode peak의 세기가 증착시간에 비례하여 증가하는 것으로 보아 막의 결정특성이 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 이러한 피크 세기의 변화가 막의 두께 증가에 의한 것일 수도 있으므로, 480 - 510cm⁻¹의 비정질 피크(I_a)와 520cm⁻¹의 결정질 피크(I_c)를 각각 구해본 결과, 두께 증가와 함께 I_a는 감소하는 반면 I_c는 선형적으로 증가하는 것으로 조사되었는데, 이는 증착시간이 길어질수록 막의 결정화가 많이 이루어졌음을 의미한다. 결정체적분을 또한 증착시간에 따라 증가하여 최고 75%의 값을 나타내었다.

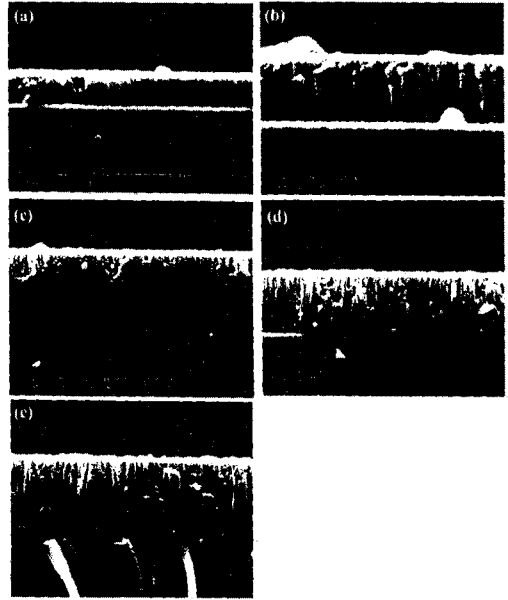
[그림 5]는 증착시간에 따른 막의 x-선 회절특성으로서 (111), (220), (311)의 피크를 관찰할 수 있다. 또한 증착시간 증가와 함께 모든 피크의 세기가 증가하였으며, 결정성 향상을 확인할 수 있다. [그림 6]은 실리콘 막의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 증착시간이 10분일 경우 그림 (a)에서 나타내었듯이 결정성장의 뚜렷한 방향성을 확인할 수 없으나, 증착시간이 20분 이상으로 증가하자 columnar 구조의 결정성장을 확인할 수 있다.



[그림 4] 증착시간에 따른 막의 결정특성 변화.



[그림 5] 증착시간에 따른 막의 X-선 회절특성.



[그림 6] 증착시간에 따른 막의 SEM 단면 사진:
(a) - (e), 증착시간: 10 - 50분

3. 결 론

본 논문에서는 열선 CVD법을 이용하여 $\mu\text{c-Si:H}$ 막을 유리기판에 증착하고, SiH₄ 유량변화에 따른 결정특성, 전기적 특성, 수소결합 구조 등의 특성변화를 관찰하였다. 또한 막의 결정구조는 SiH₄ 유량에 크게 의존하였는데, SiH₄ 유량이 증가할수록 결정성이 열화되어, 10sccm 이상에서는 미세결정에서 비정질로의 상변이가 일어난 것을 확인하였다. 이러한 상변이는 전기적 특성에도 영향을 주어, SiH₄ 유량 증가와 함께 막의 σ_d 와 σ_p 의 급격한 감소를 초래하였다. SiH₄ 유량 1sccm에서 증착된 막의 평균 결정립 크기는 210-240Å의 값을 가졌다. 증착시간에 따른 결정성을 관찰한 결과 증착시간이 길어질수록 결정 체적분율은 최고 75%까지 증가하였고, 막 내부에 존재하는 비정질 영역의 감소를 확인할 수 있었다. 막 내부에 존재하는 수소의 결합구조는 미세결정의 경우 SiH_x, 비정질에서는 SiH 형태의 결합이 dominant 하게 존재하였으나, SiH₄ 유량 및 첨가된 수소의 유량에 따라 서로 다른 결합구조를 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [1] T. Matsuyama et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.29, No.12, p.2690, 1990
- [2] T. Ishihara et al, Appl. Phys. Lett. Vol.63, p. 3604, 1993
- [3] T. Kaneko et al, Appl. Phys. Lett. 64(14), p.1865, 1994
- [4] J. Meier et al, Appl. Phys. Lett. 65, p. 860, 1994
- [5] K. Erickson et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.507, p.987, 1998
- [6] M. Heintz et al, J. Appl. Phys. 79(5), p.2699, 1996
- [7] H. Wiesmann et al, J. Appl. Phys. 50, p.3752, 1979
- [8] 이정철, 1999년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집, p.1928
- [9] S. Komuro et al, J. Appl. Phys. 52, p.1658, 1984
- [10] M. H. Brodsky et al, Physical Review B, 16(8), p.3556, 1977
- [11] S. C. De et al, Thin Solid Films, 167, p.121, 1988