

## 플라즈마 화학기상 증착방식으로 성장시킨 비정질 실리콘 카바이드 박막의 열처리 효과에 관한 특성분석

### Investigation of annealing effect for a-SiC:H thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition

박문기\*, 김용탁\*\*, 최원석\*, 윤대호\*\*, 홍병유\*  
(Mungi Park\*, Yong-Tak Kim\*\*, Wonseok Choi\*, Dae-Ho Yoon\*\*, Byoungyou Hong\*)

#### Abstract

In this work, we investigated the dependence of optical and electrical properties of amorphous hydrogenated SiC (a-SiC:H) films on annealing temperature( $T_a$ ). The a-SiC:H films were deposited by PECVD(plasma enhanced vapor deposition) on corning glass, p-type Si(100) wafer using  $\text{SiH}_4+\text{CH}_4+\text{N}_2$  gas mixture. The experimental results have shown that the optical energy band gap( $E_g$ ) of the a-SiC thin films unchanged in the range of  $T_a$  from 400°C to 600°C. The Raman spectrum of the thin films, annealed at high temperatures, has shown that graphitization of carbon clusters and micro-crystalline silicon occurs. The current-voltage characteristics have shown good electrical properties at the annealed films.

**Key Words(중요용어) : a-SiC:H, PECVD, Optical band gap, Annealing temperature**

#### 1. 서론

실리콘 카바이드(SiC)는 용점과 경도가 높고, 고온에서 기계적 성질이 우수하여, 내산화, 내부식, 내마모, 열 충격 방지 등 주로 고온구조재료의 용도로써 사용하기 위하여 오래 전부터 연구대상이 되어 온 소재로 알려져 있다.[1] SiC는 구조에 따라 크게 결정질과 비정질로 나뉘어진다. 1977년 Spear 등에 의해 최초로 보고된 비정질 SiC는 제조방법에 따라 재료자체의 물성, 즉 상태밀도 분포의 조절이 용이하며, 비교적 쉽고 다양하게 광학적·전기적 특성을

얻을 수 있고[2], 상대적으로 낮은 온도에서 생성이 가능하여 여러 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 특성을 가지고 있는 비정질 SiC는 태양전지[3,4] 및 광전소자, Schottky 다이오드 등에 응용되고 있다.[5] 또한, 현재까지 태양전지의 반도체 재료로 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막이 대부분 사용되어 왔다. 그러나 a-Si:H 박막을 이용한 태양전지의 경우 가시광선의 조사에 따른 박막 내 결함 생성 및 소자특성의 열화(degradation) 현상(Staebler-Wronski 효과)이 나타나게 된다. 특히 이러한 불안정성은 소자의 장시간 동작시 온도 상승에 의해 더욱 심각한 영향을 미치게 된다.[6,7]

본 연구에서는 태양전지의 창(Window)층으로 활용하기 위한 구조적, 화학적 및 열적으로 매우 안정된 물성을 가지고 있는 수소화된 비정질 SiC(a-SiC:H) 박막을 얻기 위하여, 동일한 조건에서 막을 증착한 후 최적 조건에서 증착된 a-SiC:H 박

\* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부,  
( 경기도 수원시 장안구 천천동 , Fax: 0331-290-7191  
E-mail : byhong@yurim.skku.ac.kr )  
\*\* : 성균관대학교 금속 재료공학부

막을 400~600℃로 열처리를 하여, 열처리 전후 및 열처리 온도에 따른 막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성변화를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 불순물의 오염을 방지하기 위하여 증착실과 준비실로 구성된 다중실 PECVD(plasma enhanced vapor deposition) 장치를 이용하여 a-SiC:H 박막을 증착하였다. 이 장치는 반응가스를  $[N_2] / [SiH_4 + CH_4] = 1$ 로 혼합하여 RF(radio frequency) 전력에 의해 여기상태로 활성화시키며, 종래의 PECVD와는 달리 시료의 증착면이 아래로 향하고 있어 불순물에 대한 오염을 줄일 수 있다. 기판은 1.9x1.9cm의 corning glass와 p형 Si wafer(100)를 이용하였으며, 전극간격은 15.6mm로 유지한 상태에서 30분간 증착하였다. a-SiC:H 박막의 증착조건을 표1에 표시하였다.

표 1. 증착조건

R.F.	13.56MHz
Power	300W
SiH4	5 SCCM
CH4	5 SCCM
N2	10 SCCM
작업 진공도	1 Torr
기판 온도	100℃

제작된 a-SiC:H 박막은 quartz tube로 N<sub>2</sub>분위기 하에 400℃~600℃에서 90분씩 열처리를 하였다. 두께측정은  $\alpha$ -step을 사용하였고, 표면의 거칠기는 AFM(Atomic force microscopy)을, 분자간의 결합 상태는 Raman을, 그리고 박막의 투과도는 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 측정하였으며, Evaporator로 Aluminum을 증착하여 a-SiC:H 박막의 전류-전압(I-V)특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

a. UV-visible spectrophotometer를 이용한 광학적 특성 분석

RF-PECVD방법으로 증착되어진 a-SiC 박막의

투과도와 흡수계수,  $E_{opt}$ 등을 구하기 위해 UV-vis로 코닝 유리에 성장시킨 박막을 300nm에서 1100nm까지의 범위에 걸쳐 측정하였다. 측정결과로부터 구해지는 박막의 투과도를 이용하여 흡수계수( $\alpha$ )를 구할 수 있었다. 또한  $\sqrt{ah\nu}$  vs.  $h\nu$  를 이용한 Tauc's plot으로 광학적 밴드갭( $E_{opt}$ )을 구하였으며, 흡수계수가  $10^4 cm^{-1}$ 일 때의 에너지 값을 나타내는  $E_{04}$ 를 결정하여 Tauc gap과 비교하였다. 열처리 온도가 증가할수록 박막의 흡수계수가 증가하였고, 열처리를 수행함에 있어서 광학적 밴드갭은 3.8~3.9eV,  $E_{04}$ 는 3.9~4.0eV로써 거의 변하지 않았다. 이는 이번 실험에서 얻어진 박막의 열적 안정도가 상당히 우수하다는 것을 보여주고 있다.

b. Raman spectrum 분석

비정질 SiC 박막의 Si와 C의 결합상태에 대한 정보를 얻는 가장 유효한 수단으로 Raman spectrum을 이용한다. 각 결합 상태에 따른 결합에너지는 Si-Si의 경우 42.2kcal/mol, C-C의 경우는 70.4 kcal/mol, Si-C의 경우 69.3kcal/mol로 보고되었다[8]. 이들 Raman spectrum의 변화는 Si-Si 결합 피크는 300~600 $cm^{-1}$ 에서, C-C는 1300~1600 $cm^{-1}$ 에서, 그리고 Si-C는 600~1000 $cm^{-1}$ 에서 관측할 수 있다고 보고되었다[9,10]. 그림3의 Si 기판 위에 약 1200Å의 두께로 증착된 a-SiC 박막의 Raman spectrum을 비교하면, 높은 온도에서 열처리를 한 a-SiC 박막의 경우 sp<sup>2</sup> graphite에 의한 1580 $cm^{-1}$  근처에서의

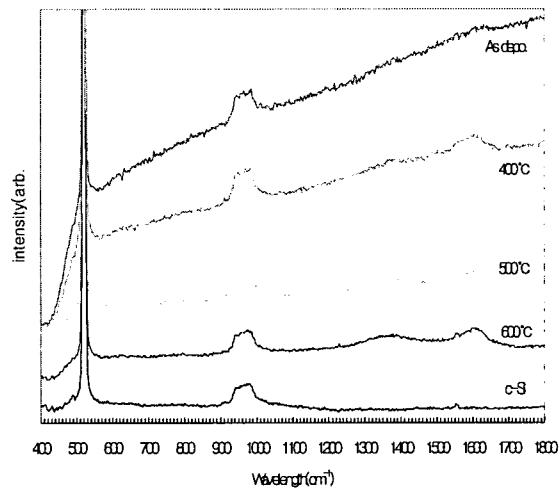


그림 3. 열처리 온도변화에 따른 Raman spectrum

'G' band 와 disordered 미세결정(micro-crystalline) graphite에 의한  $1355\text{cm}^{-1}$  근처에서의 'D' band가 비 대칭적으로 나타나 있으나, 열처리 전의 a-SiC 박막의 경우에는 'D' peak는 거의 나타나지 않고 있다. 이는 열처리 전의 박막은 대부분의 탄소원자가  $\text{sp}^3$  결합으로 구성되어 있음을 의미한다.[11] 또한  $520\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 Si의 피크는 온도가 점점 증가할수록 피크의 형태가 c-Si wafer와 일치하는 현상을 보여줌으로써,  $500^\circ\text{C}$  이상에서 열처리를 한 박막에서는 미세결정 Si가 성장하였음을 알 수 있다. 그러나 본 실험을 위해 성장시킨 박막에서는 Si-C 피크들은 관찰되지 않았다

c. Atomic force microscopy를 이용한 표면분석

AFM을 이용하여 열처리 전후의 a-SiC박막의 표면 및 거칠기를 비교 관찰하였다. 그림4, 5, 6에 나타낸 결과로부터, 고온으로 열처리를 할수록 a-SiC 박막의 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다.

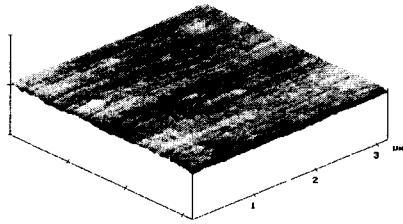


그림 4. 열처리 전의 a-SiC 박막

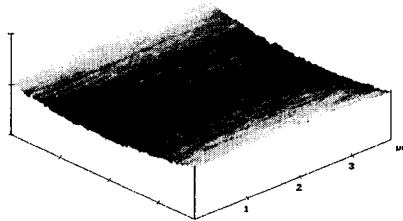


그림 5.  $500^\circ\text{C}$  열처리후의 a-SiC 박막

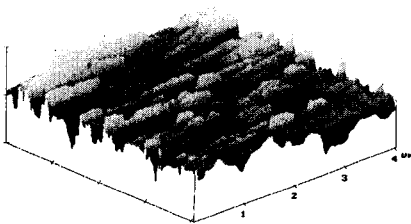


그림 6.  $600^\circ\text{C}$  열처리 후의 a-SiC 박막

d. 전류-전압 (I-V) 특성분석

비저항이  $8\Omega\text{cm}$ 인 p형 Si 에 질소가 첨가된 n형 a-SiC 박막을  $1200\text{Å}$  두께로 증착한 a-SiC/c-Si 이중 접합다이오드를 제작하여 열처리 전후의 전류-전압(I-V)특성을 비교하여 그림7에 나타내었다. 높은 온도에서 열처리를 수행할수록 순방향에서 전류가 더욱 더 지수함수의 형태로 증가함을 알 수 있었다. 또한 역방향 전류는 열처리 온도가 증가할수록 미세결정구조가 형성이 됨에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 전류의 변동폭이  $1.49 \times 10^{-5}(\text{A})$ 에서  $23.1 \times 10^{-5}(\text{A})$ 로 산란이 있으나, 절대적인 크기는 비교적 작기 때문에 이번 실험결과로 얻어진 a-SiC 박막이 전기적으로 매우 우수한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

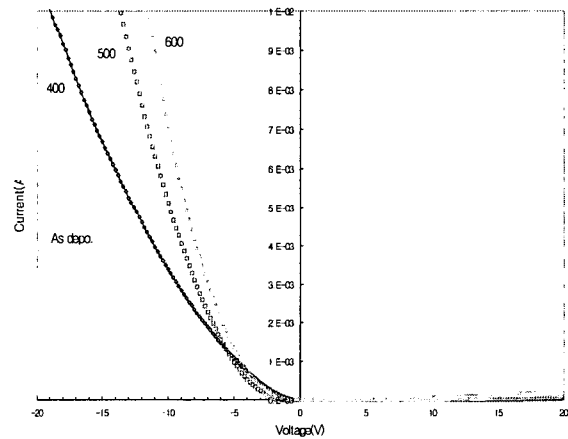


그림 7. 열처리 온도변화에 따른 전류-전압 특성

4. 결 론

본 연구를 통하여 a-SiC박막이 기존의 a-Si에 비하여 광학적, 전기적 특성 측면에서 보다 우수하며 열적으로도 더욱 안정적임을 입증한 바, 향후 증착 조건의 최적화 및 물성향상을 위한 다양한 실험이 지속적으로 수행된다면 a-SiC 박막을 고효율, 고성능 태양전지용 창층의 재료로 충분히 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

[1]. Jiazhan Xu, W. J. Choyke, John T. Yates Jr.,

- Applied Surface Science 120, p.279, 1997.
- [2]. D. A. Anderson, W. E. Spear, Phil. Mag., 35, 1798.
  - [3]. S. Nakano, Y. Kishi, M. Ohnishi, S. Tsuda, H. Shibuya, N. Nakamura, Y. Hishikawa, H. Tarni, T. Takahama, Y. Kuwano, Proc. Master. Res. Soc. 49, p.275, 1985.
  - [4]. T. Matsuoka, Y. Kuwano, IEEE Trans. Electron Devices ED 37, p.397, 1990.
  - [5]. L. Magafas, N. Georgoulas, A. Thanailakis, Microelectron. J. 28, p.107, 1997.
  - [6]. M. Konagai and K. Takahashi, J. Appl. Phys. 46, p.2120, 1985.
  - [7]. H. J. Hovel, in Semiconductor and Semimetals: vol.11; Solar cells, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, London, 1975.
  - [8]. Saraie J., Fujii Y., Yoshimoto M., Yamazoe K., Matunami H., Thin Solid Films, 117 p.59, 1984.
  - [9]. By S. E. Hicks, A. G. Fitzgerald, S. H. Baker and T. J. Dines, Phil. Mag B, Vol. 62, No. 2 p.193, 1990.
  - [10]. Y. Inoue, S. Nakashima and A. Mitsuishi, Solid State Communications, Vol. 48, No. 12, p1071, 1983.
  - [11]. 박진석, 전력기술기초연구 학술발표 논문집, p.191, 1996.