Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 6, No. 2 (1996) 286-292

JKACG의 제1권(1991)부터 제5권(1995)까지 발표된 논문의 검토 : (II) 박막 결정성장 연구를 중심으로

오근호, 심광보, 임창성*
한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791
*전남대학교 물질화학공학과, 광주, 500-757

Review on the papers presented in the JKACG (1991-1995) : (II) On the thin film crystal growth

Keun Ho Auh, Kwang Bo Shim and Chang-Sung Lim*
Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
** Dept. of Material Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

요 약 1991년부터 1995년까지 한국결정성장학회지에 발표된 연구 내용을 토대로 국내의 박막 결정성장 연구현황을 종합적으로 정리하였다.

Abstract The research activities on the thin film crystal growth presented in the Journal of the Korean Association of Crystal Growth from 1991 to 1995 have been reviewed.

1. 서 론

지난호 본 학회지에 실렸던 국내 bulk 단결정성장 연구에 관한 현황보고[6-1-1]에 이어, 이 번호에는 박막 결정성장에 관해 연구 발표된 내용을 같은 형식으로 정리하고자 한다. 지난 5년간 본 학회지에 발표된 박막 결정성장에 관한 연구는 그 논문 편수로 볼 때 상당히 미흡하여, 이 연구 발표 내용만을 가지고 이 분야에 관한 국내 연구현황을 review한다는 것이 무리가 있는 것은 사실이다. 그러나, 해를 거듭할수록 본 학회지에 박막 결정성장에 관한 논문 발표수는 점차적으로 증가하고 있고, 이는 한국결정성장학회지가 그 발표 논문 내용에 있어서 균형을 이루어 간다는 점을 감안하면 바람직한 일이라

하겠다. 본 논문은 1991년도부터 1995년도까지 본 학회지에 발표 게제된 논문 중에서 박막 결정성장에 관한 연구보고만을 추려서, 연구되어진 재료 및 연구실별로 계통적으로 정리하여 보았다.

2. 본 론

2.1. Si 박막

압력센서로서 응용될 수 있는 boron이 첨가된 다결정 실리콘 박막에 관한 연구는 한국과학기술 연구원과 서울대의 공동연구로 행해졌는데, 이 공동연구팀은 저항가열식 고진공증착기를 이용하여 실리콘을 석영기판 위에 증착시킨 후, 확산로에서 BN 웨이퍼를 사용하여 boron을 doping하였다[3-1-59]. 증착된 실리콘 박막은 기판온도가 500℃일 때는 비정질상이었고, 600℃에서 결정상이 나타나기 시작하다가, 700℃에서는 다결정상을 형성하였다고 보고하고 있다. 이 시편을 900℃에서 10분간 boron을 doping하였을 때, 측정된 박막의 비저항은 0.1~1.5 Ω·cm, boron의 농도는 9.4×10^{15}~2.1×10^{17}, 입자의 크기는 107~191 Å이었는데, 이와같은 물성치는 상용화의 실현에 상당히 접근하는 것으로 평가되었다.

태양전지나 박막 트랜지스터 소자등으로서 경제성이 고려된 실리콘 박막에 관한 연구는 삼성종합기술원에서 지속적으로 행해졌는데, 이 연구팀은 금-비스므스를 용매로 사용하여 용액성장법으로 sapphire, borosilicate 유리위에 저온에서 실리콘 박막을 성장하는 실험을 행하였다. sapphire 기판을 사용한 경우는 380~460℃ 온도범위에서 14 μm 두께의 실리콘막이, boro-silicate 유리기판을 사용한 경우는 420~520℃ 온도범위에서 수백 μm의 큰 결정립이 형성되었으며, 이것은 고효율을 가진 실리콘 태양전지의 제조에 적당하고 태양전지의 가격을 낮추는데 기여할 수 있다고 피력하였다[4-1-42]. Borosilicate 유리를 기판으로 사용한 경우는 기판상에 직접 결정질 실리콘 박막을 성장시키는 것이 고순도 금속을 사용한 용액성장법으로는 어려운 관계로 여러 가지 다른 물질(18가지)을 유리기판상에 코팅한 후 성장실험을 하였는 데, 알루미늄과 마그네슘을 처리한 기판과 스퍼터링방법으로 실리콘 박막을 열처리한 유리기판을 사용한 경우는 광범위한 실리콘 박막을 낮은온도에서 얻을 수 있었다고 보고하고 있다. 따라서, 이 연구결과는 박막이 유리기판으로부터 쉽게 분리되는 문제점만을 해결한다면 태양전지와 태양전지의 모듈가격을 낮추는 데 응용될 수 있다고 피력하고 있다[4-2-119]. 이 연구팀은 또한, 실리콘을 coating한 sapphire기판에 액상적층법(LPE)으로 형성하여 평균 14 μm두께의 실리콘 박막을 380~460℃의 저온범위에서 성장시키는데 성공하였는데, 이 연구결과는 이 방법으로 두꺼운 실리콘 박막을 sapphire에 입히는데 낮은 온도범위에서 행해진 첫번째 시도였음이 강조된다[4-2-131].

이 연구팀은 또한, borosilicate 유리와 석영을 기판으로 사용하여 같은 방법으로 800~520℃의 온도범위에서 다결정상 실리콘 박막을 성장하는 연구를 행하였는데[4-3-238], 이 연구에서는 용액과의 젖음성을 증진시키기 위하여 기판을 알루미늄층과 실리콘층으로 증착하였으며, 핵 생성은 기판의 표면에서 알루미늄과 실리카와의 반응에 의해서 형성됨을 확인할 수 있었다 한다. 성장된 실리콘 박막은 결정립 크기가 수백 μm까지 이르렀으며, 석영기판을 사용한 경우는

borosilicate 유리기판을 사용한 경우보다 강한 (111)우선방위성향을 보여주었다고 보고하고 있다. 물론, 결정립의 형태가 아직은 태양전지용 p-n junction을 제조하기에는 불충분하나, 이 연구결과로부터 얻어진 큰 결정립의 실리콘 박막은 용액성장법이 태양전지를 제조하는데 아주 유용하였음을 강조하고 있다. 이 연구팀의 최근 보고서[5-1-37]에서는 실리콘의 융액성장을 위한 적절한 용매의 선택을 위한 최소한 1 atom%의 실리콘을 고용할 수 있는 용매조건을 계산적으로 구하여 가망성있는 용매를 제안하였다.

한편, 한국과학기술원에서는 SOI(Silicon-on-Insulator)소자제조를 위한 기술의 하나인 ZMR(zone melting recrystallization) 공정중 열전달관계를 모사할 수 있는 의사정상상태의 2차원적인 ZMR modelling연구를 행하였다[5-2-100]. 수립된 model은 복사, 전도 및 대류등의 열전달을 포함하고, 고-액계면의 위치를 결정할 수 있었고, 이로부터 얻은 수치해석은 실리콘 기판의 용융부에서의 유동장, 전체 SOI구조에서의 온도장 그리고 실리콘 박막과 기판에서의 위치를 포함하고 있다. 또한, 이것으로 여러공정변수들의 변화에 따른 온도장과 계면의 형상과 폭의 변화를 알 수 있었다고 보고하고 있다.

2.2. GaAs 및 AlGaAs 박막

실리콘 기판위에 GaAs 에피층을 적층성장하는 기술은 광전 및 고속소자로서 가능한 GaAs와 실리콘 고집적회로를 한기판위에서 응용할 수 있어 관심이 지대한 연구항목이다.

한양대 연구팀은 실리콘웨이퍼에 GaAs에피층을 성장시킬때 초기 핵 생성에 요구되는 excess 에너지와 관련된 현상을 computer simulation에 의해 이론적으로 고찰하는 연구를 발표하였다[1-1-51]. 이 연구결과에 의하면, 초기단계의 핵 생성과 같이 핵의 크기가 미세한 경우 수반되는 excess 표면에너지가 핵의 크기 및 형태에 따라 달라진다고 보고하고 있다. 이것은 일반적으로 알려진 핵 생성 이론에 근거한 것과는 달리 핵 생성 excess 표면에너지가 일정하지 않고, 그 핵 생성 빈도수도 핵의 크기 및 형태에 따라 크게 변화할 수 있음을 보여주는 결과이다. 또한, GaAs의 핵 형성은 다층의 피라미드형태를 취함으로써 전체 에너지를 최소화하려는 것으로 확인되었는데, 이는 낮은 표면에너지 상태의 Ga로 이루어진 (111)facet을 갖는 핵을 형성함으로써 ledge-ledge 상호작용에 기인하는 excess 에너지를 줄이려는 경향 때문이라고 설명하고 있다. 따라서, 이와같은 피라미드형태의 핵 형성으로 유발되는 고밀도 결함은 인위적으로 규칙적인 간격의 ledge를 갖는 기판위에 GaAs핵이 ledge에 형성되도록 유도함으로써 줄일 수 있다고 피력하고 있다.

서울대 연구팀은 분자선속방법(MBE)을 이용하여 다양한 종류의 실리콘 기판위에 GaAs 에피층을 성장시키는 연구를 행하여 최적 성장조건을 확립하였다[1-1-82]. 이 연구에 의하면, 실리콘웨이퍼를 (100)결정면에서 [011]방향으로 약 3°경사지도록 기판을 사용하면, 격자상수가 GaAs와 비슷하여 성장한 GaAs 에피층의 결정구조를 개선할 수 있었고, 특히 낮은 온도에서는 핵 형성층을 성장한 후 active layer를 성장시키는 2단계 성장법이 매우 유용하였다고 보고하고 있다. 또한, 핵 형성층 성장 후에 multi-quantum well buffer층과 같은 비등방성 구조를 삽입하여 stress 효과를 분산시키면 결정성이 개선됨을 확인하였고, 결정성장시 기

판의 실리콘원자들이 GaAs 에피층에 저절로 doping되는데, exciton bound된 에너지 준위를 통한 radiative recombination은 homoepitaxial GaAs 에피층보다 잘 일어나지 않는다고 보고하고 있다.

한국과학기술 연구원과 고려대의 공동연구팀은 분자선속법(MBE)을 이용하여 반절연성 undoped GaAs 기판위에 GaAs 및 AlGaAs층을 성장하는 실험에서 최적조건확립과 성장된 시편의 전기적 광학적 특성을 평가보고하였다[4-1-11]. 이 연구팀은 570℃에서 성장된 GaAs층의 경우는 표면형상이 우수하고 표면결함밀도가 적은 시편를 얻을 수 있었고, undoped GaAs의 경우 억셉터농도가 1.5×10^{14} cm^{-3}이하, Hall 이동도가 300 K에서 579 $cm^2/V-s$인 결정성이 우수한 시편를 재현성 있게 성장할 수 있었으며, Si-doped GaAs의 경우는 단지 2개의 hole 깊은 준위결함을 관측할 수 있었다고 보고하고 있다. AlGaAs층의 성장에 있어서는 600℃에서 표면형상이 우수한 시편를 성장할 수 있었으며, 0.17-0.85 eV에서 8개의 깊은 준위가 관측되었고, Si-doped AlGaAs층의 경우는 억셉터농도가 1.5×10^{16} cm^{-3}이하이고 Hall이동도가 300 K에서 579 $cm^2/V-s$인 시료를 재현성 있게 성장할 수 있었다고 보고하고 있다.

2.3. $PbTiO_3$ 박막

최근 그 응용성에 대한 관심이 증가하고 있는 강유전성 $PbTiO_3$박막에 관한 연구는 한국과학기술 연구원과 연세대의 공동연구로 행해졌는데[2-2-40], 이 공동연구팀은 $Ti(OC_3H_7)_4$와 $Pb(C_2H_5)_4$를 사용하여 유기금속기상화학증착법(MOCVD)법으로 약 550℃에서 실리콘 기판 위에 $PbTiO_3$박막을 증착하였다. 500℃-700℃ 온도범위에서의 열처리에 따른 CV특성 분석결과 $PbTiO_3$는 실리콘 기판과 계면반응을 하여 그 특성에 영향을 미치는 것으로 확인되었고, 열처리 시간 및 온도가 증가함에 따라 박막의 두께는 감소하고 굴절지수는 증가한다고 보고하고 있다.

졸-젤(Sol-Gel)법에 의한 $PbTiO_3$박막에 관한 연구는 전남대[4-2-199]와 한국과학기술원[4-4-347]에서 연구되었다. 전남대 연구팀은 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$와 $Pb(C_2H_3O_2)_2 3H_2O$을 출발물질로 제조한 졸을 슬라이드유리, 실리콘웨이퍼 및 sapphire 기판위에 Dip-coating함으로써 박막을 형성하였는데, 제조된 졸은 모든 조성에서 약 20일간 거의 점도가 일정하며 침전이 일어나지 않는 안정한 상태를 유지하였다고 보고하였다. 또한, 열처리온도와 막의 두께가 증가할수록 가시영역에서의 투과율은 감소하였으며, 약 0.4~1.2 μm 두께의 박막을 500℃에서 열처리한 경우는 거의 편평한 투과특성을 보였다고 보고하였다. 슬라이드유리기판을 사용한 경우는 pyroch-lore상이 형성되었으나, 실리콘웨이퍼나 sapphire 기판을 사용한 경우에는 pyrochlore상이 나타나지 않았고, 특히, sapphire 기판을 사용하여 700℃에서 열처리한 경우는 perovskite상만이 존재하였고 박막도 잘 형성되었다고 보고하였다.

한국과학기술원 연구팀은 실리콘웨이퍼위에 졸-젤법으로 형성한 $PbTiO_3$박막을 400℃~750℃까지 온도범위에서 열처리를 하여, 박막의 결정구조 및 성분분포에 미치는 효과를 연구하였다. 이들이 얻은 연구결과에 의하면, 표면의 산화층을 제거하지 않은 실리콘 기판 위에 $PbTiO_3$박막을 형성시켰을 경우 440℃에서 열처리한 박막에서도 perovskite 구조만을 형성함을 새로이 발견하고, 480℃

~550℃ 범위에서 열처리한 박막은 소량의 perovskite 구조가 함께 형성되었으며, 600℃ 이상에는 단지 perovskite 구조만을 가졌으나, 납(Pb)의 증발이 급격히 증가하여 정상상태에 이르렀다고 한다. 즉, 440℃에서 완전한 perovskite상만을 형성할 수 있어 여러가지 문제점들을 해결할 수 있었으나, 이 perovskite상은 온도상승에 따라 안정하지 않았다고 보고하고 있다.

한편, 한양대 연구팀은 RF magnetron sputtering법으로 실리콘 기판 위에 TiO_2층과 Pb층으로 이루어진 여러종류의 다층구조 박막을 증착한 후, 온도를 변화시켜가면서 RTA 처리를 함으로써 열확산반응에 의해 $PbTiO_3$ 박막을 제조하는 실험을 행하였는데[4-4-378], TiO_2와 Pb로 이루어진 요소층의 두께를 200~300 Å으로 하고, 적층수를 3, 5, 7, 9, 11등으로 다층구조 박막을 형성한 후 500℃ 이상에서 RTA처리하여 단일상의 $PbTiO_3$를 형성할 수 있었다고 한다. 이 연구결과에 의하면, 얇은 요소층 두께와 늘어난 적층수가 미반응 TiO_2, Pb-silicate 및 반응층의 void생성등을 억제하여 양질의 계면상태 및 박막의 균일한 조성을 유지하는데 기여했다고 보고하고 있다. 특히, $PbTiO_3$ 박막의 MIM 구조에서 측정된 유전상수는 열처리조건에 따른 경향은 보이지 않았으나, 박막의 두께가 증가할수록 증가하였고, MIS 구조의 I-V특성 측정결과 RTA 온도에는 의존하지 않았다고 보고하고 있다.

2.4. SnO_2 전도막

SnO_2 투명전도막에 관한 연구는 한국유리 연구팀에 의해 행해졌는데, 상압화학기상증착법(APCVD)에 의한 SnO_2(:F) 박막형성 실험을 통해 HF와 H_2O량의 변화와 같은 증착조건이 증착된 박막의 전기적·광학적 특성 및 textured SnO_2(: F) 형성시 형상표면에 미치는 영향등을 연구하였다[4-1-157]. 이 연구결과에 의하면, 투입되는 $SnCl_4$의 유량을 일정하게 유지하고 H_2O bubbling량을 증가시키면, H_2O의 몰비가 증가함에 따라 증착막의 두께가 증가하였으며, HF bubbling량이 1.2 slm, $SnCl_4$ bubbling량이 400 sccm일 경우 제조된 막이 가장 우수한 전기적 특성을 보였다고 한다. 측정된 물성결과를 보면, 비저항치는 H_2O양이 3slm이상부터 서서히 감소하기 시작하고, 면저항치는 박막의 두께가 5000 Å이하인 경우는 두께가 증가함에 따라 수직에 가까운 감소하는 경향을 보였으며, 산란투과율도 증착막의 두께가 증가함에 따라 전파장 영역에서 증가하였다고 보고하였다. 한편, 580~600℃범위의 증착온도에서는 결정립의 형태가 주로 H_2O의 첨가에 따라 크게 변화하였으며 그 크기는 증착막의 두께에 따라 증가하였고, H_2O가 첨가되지 않은 경우는 끝이 뾰족한 예각을 갖은 pyramid형의 결정립이, H_2O를 첨가하여 증착시킨 결정립은 밑면과 모서리가 길고 끝이 둥근 hemispherical 결정립을 이룸을 확인할 수 있었다고 보고하고 있다.

이 연구소팀은 또한, 자체제작한 초음파분무장치(ultrasonic spray deposition)를 이용하여 SnO_2(: F) 박막을 제조하는 실험에서, DBDA와 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$을 출발물질로 제막조건이 전기적, 광학적 그리고 표면형상의 특성등에 미치는 영향등을 연구보고하였다[4-3-294]. 이들의 연구결과를 보면, 박막의 비저항은 출발물질에는 관계없이 용액내의 F/Sn의 비가 0.6일 때까지는 급격히 증가하였으며 그 이상에서는 완만한 증가경향을 보이고, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$를 출발물질로 사용한 경우가 DBDA를 사용한 경우보다 낮았다고 한다.

용액내의 F/Sn의 비가 1일때 출발물질로서 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$과 DBDA를 사용한 경우 광투과율은 각각 83 %와 85 %로서 DBDA를 사용한 경우보다 다소 높았고, SnO_2(: F) 박막은 (211)면이 우선배향면으로 결정성은 기판온도에 따라 큰 영향을 받으며 결정립의 크기와 비례관계를 갖고, 결정립의 크기는 전자의 이동도에 비례하는 특성을 보였다고 보고하고 있다.

2.5. MCT 및 CT 박막

화합물 반도체 $Hg_{1-x}Cd_xTe$(MCT) 박막의 기판으로 유용한 $Cd_{1-y}Zn_yTe$(CZT)[5-1-25]와 CdTe [5-1-78] 박막에 관한 연구는 단국대 연구팀에 의해, 유리기판위에 Electron Beam Evaporator (EBE)로 진공중에서 이들 박막을 증착하는 실험이 행해졌다. 증착된 CZT 박막은 Zinc blende 구조로, 그 표면조성은 증착조건 및 열처리조건에 따라 Cd원자량의 비가 약 4 % 내외의 변화하는 경향을 보였으나, Zn은 비교적 안정하였다고 보고하였다. 기판의 온도가 300℃일때는 낮은 온도에서보다 결정화가 잘 이루어지고, 결정화 최적조건은 증착속도보다는 기판의 온도에 더 좌우된다는 것을 실험적으로 확인하였다. CdTe 박막의 경우는 cubic상이 약간 포함된 다결정 hexagonal상이었는데, 암전기전도도(dark electric conductivity) 측정결과 약 $10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 정도로 약 300℃에서 한시간동안 서냉함으로써 약간 증가되었다고 한다. 또한, 온도증가에 따른 전기전도도 변화로부터 계산된 활성화에너지는 실온에서 증착된 박막의 경우 약 1.446 eV이었고, 흡수계수로부터 구한 광학적 band gap은 직접천이인 경우 1.52 eV, 간접 천이인 경우는 1.44 eV이었다. 박막의 광전도도도 약 $10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 정도로 실온에서는 약 600 nm일때 가장 컸으며, 850 nm에서 증가하기 시작하였으며, 이는 CdTe 다결정의 활성화에너지인 1.446 eV와 근접하였다.

2.6. Diamond 박막

삼성종합기술원 연구팀은 뛰어난 물리적 특성으로 반도체소재 분야에서 획기적인 응용혁신을 이루고 있는 다이아몬드 박막에 관한 연구를 행하였는데, 이 연구팀은 마이크로웨이브 화학 기상 증착법으로 n형 실리콘 기판 위에 다이아몬드 박막을 증착하였다[4-1-92]. 이 연구에서는 다이아몬드의 핵 생성 밀도를 증진시키기 위하여 실리콘 기판을 다이아몬드 분말로 전처리하거나 negative bias를 인가하여 실험을 행하였다. 전처리한 기판에서는 전체압력이 증가함에 따라서 다이아몬드 박막의 순수도가 향상되고, 증착면적은 감소하는 반면 증착속도는 매우 증가하였으며 100torr이상의 조건에서는 매끈한 {100}면과 {111}면을 관찰 할 수 있었다 한다. 또한, 전처리를 하지 않은 채 bias인가를 걸어 핵 생성을 시킬 경우는 CH4 농도와 전체압력에 따라 다이아몬드 핵 생성의 유무가 결정되었는데, 프라즈마 이온에 의해 기판위에 생성되는 전류를 측정한 결과 이들 핵 생성은 프라즈마내의 이온 특히, 양이온들이 기판위에 도달하는 양이 매우 클때 잘이루어지며 이온들의 양이 적더라도 CH4농도가 증가하면 핵 생성이 이루어짐을 실험적으로 확인할 수 있었다 한다.

2.7. W 박막

서울대 연구팀은 저압화학기상증착(LPCVD) 방법을 이용하여 WF_6를 환원함으로써 Si

(100)기판위에 텅스텐 박막을 증착하는 연구를 행하였다[3-2-107]. 증착된 텅스텐 박막은 체심입방(FCC) 결정구조를 갖는 α-W으로 이루어져 있고, 그 양과 결정립의 크기는 박막이 성장함에 따라 증가하고, 점차적으로 단결정으로 진행되었다고 보고하고 있다. 또한, 박막의 성장양식은 Volmer-Weber 성장양식인 island 성장을 하는 것으로 확인되었다고 보고하고 있다.

2.8. SiC 박막

SiC/C계의 경사기능 재료에 관한 연구는 경기대와 한양대의 공동연구팀에 의해서 연구발표되었는데[4-3-262], 이 공동연구팀은 흑연기판을 사용하여 증착시키는 실험적 최적조건을 확립하고, 얻어진 시편이 불연속적인 입력개스비의 변화에도 불구하고 연속적으로 조성이 변화하였음을 확인하였고, 전자현미경 분석 결과 명확한 계면이 존재하지 않는 연속적인 구조변화가 있었음을 확인하였다고 보고하고 있다.

참 고 문 헌

인용된 참고문헌의 표기는 [x-y-z]로 하였는 데, 이는 한국결정성장학회지의 표기양식중 x는 권수(Volume), y는 호수(Number), 그리고 z는 발행페이지(page)를 의미한다.