

CO₂ Laser-induced CVD법에 의한 Silicon 박막 및
p-n 접합 Silicon 제작

최 원국, 정 광호, 김 응
연 세 대 물 리 학 과

Silicon thin film and p-n junction diode made by CO₂
laser-induced CVD method

W.K. Choi, K. Jeong and U. Kim
Dept. of Physics, Yonsei University

ABSTRACT

Pure mono Silane(Purity: 99.99%) was used as a thin film source and [SiH₄ + H₂ (5%)] + [PH₃ + H₂(0.05%)] mixed dilute gas was used for p-n junction diode. The substrate was P-type silicon wafer ($\rho=3\Omega\text{cm}$) with the direction (100).

The crystalline qualities of deposited thin film were investigated by the X-ray diffraction, RHEED and TED patterns and the voltampere characteristics of p-n junction diode was identified by I-V curve.

1. 서 론

최근 들어 반도체가 그 구조에 있어서 극미세화 및 고집적화⁽¹⁾ 되어감에 따라 제조 과정도 laser를 사용한 CVD 방식이 하나의 추세이고 이에 관한 여러가지 연구가 행해지고 있으며 plasma CVD⁽²⁾ 등의 저온 성장법이 널리 사용되고 있다. 그러나 극소중착시 mask를 사용해야 하는 다단계 공정 (multi step) 이며 중착을 또한 낮으며 source gas 의 glow 방전을 이용 plasma 분해를 이용하므로 기판에 손상이 가기 쉬우므로, 전체 반응실 온도가 낮아 공정이 저온화되고 극소중착이 in situ 방식으로 가능하며 doping 등이 용이한 LCVD 방식이 가장 적합하다고 생각된다.

LCVD 방식은 반응 개스의 광분해 (photolytic dissociation) 및 열분해 (pyrolytic dissociation) 과정을 통해 기체상태의 적층성장 (Vapor phase epitaxial) 이 이루어 지므로 낮은 예열온도 하에서도 가능한 장점을 지니고 있다. 한편 1986 Mesuro⁽³⁾

등이 LCVD 방식으로 doping 에 성공했다고 했는데 불완전했던 것으로 본 실험에서는 p형 silicon 단결정외에 레이저를 직접 조사하여 n형 doping 물질로서 (PH₃+H₂) 와 (SiH₄+H₂) 혼합개스를 열분해함으로써 in situ 방식으로 p-n 접합 diode를 제작했으며 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

그림1.은 CW(continuous wave) CO₂ 레이저 펄스 system 반응실 그리고 개스 주입부등으로 구성된 실험장치의 개략도이다.

CO₂ 레이저는 본 실험실에서 직접 제작한 것이고 최대출력은 방전전류 40mA 일때 60W였다.

레이저의 출력된 beam은 편광되지 않았으며 직경은 11mm였고 ZnSe(f=280mm) 렌즈를 통하여 시료표면에 집속시킬 수 있었으며 NaCl, ZnSe window를 통해 반응실내로 유입되었다. 주입된 개스는 흡착이 잘될 수 있도록 시료표면 가까이에서 분사시켰다.

한편 그림2.는 반응실 내부와 주변장치를 나타내는 것으로서 시료 holder는 반응실 밖에서 0-90°까지 회전 가능하도록 제작 되었으며 molybdenum판을 사용하여 500°C 까지 시료를 예열시킬수 있었다. 절연체로서는 alumina를 사용 vapor를 최대한으로 줄였다.

그리고 반응실 내부에 제2의 소반응실을 구성하여 수백 torr까지의 압력을 유지시킬 수 있도록 해서 Si⁺ 레이저를 이용 광분해만의 효과를 볼 수 있도록

제작되었고 70 KeV 소형 가속기를 부착할수 있도록 해서 LCDV 에 의해 증착이 행하여 지는 동안 여러가지 ion을 implantation 시퀀스로써 화학조성비가 일정하고 계면 접착력이 좋은 양질의 박막을 제작할수 있는 Ion Beam Assisted LCDV (IBALCDV) 가 가능하도록 구성되었다.

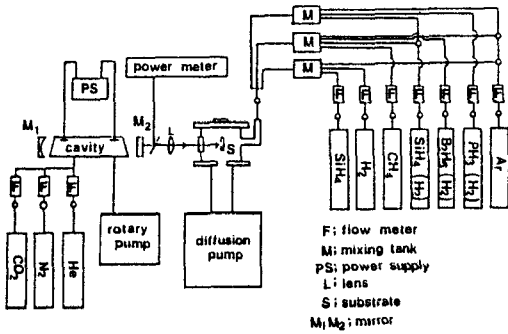


그림1. LCDV system

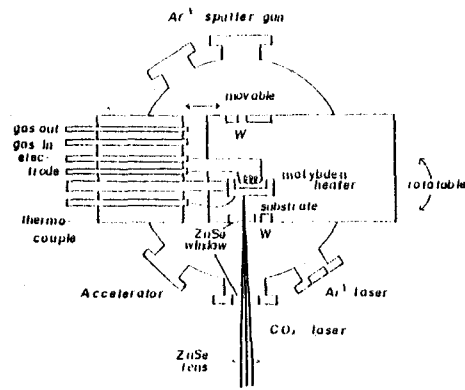


그림2. Reaction chamber

2-1. Silicon 박막의 결정성

레이저의 출력은 25W 에 고정시키고 ZnSe 렌즈로 beam의 직경을 3mm 로 Si wafer 의에 집속시켰다. 레이저 beam은 NaCl window를 통해 반응실내로 유입시켰으며 silicon 박막의 재료기체로서 희석되지 않은 순수 SiH₄ 가스를 사용했으며 3cc/min flow rate로 유입시켰다. SiH₄ 가스의 부분 압력은 2×10^{-2} torr 였으며 레이저의 조사시간은 20분으로 고정시켰다. 증착된 silicon 박막의 원형무늬로부터 laser광이 Gaussian 분포 형태로 출력되어서 생

기는 두께의 차이를 알아 볼수 있었다.

증착된 박막의 결정성 여부는 reflection high energy electron diffraction(RHEED), X-ray 회절, 그리고 TED 를 통해 분석하였다.

2-2. p-n 접합 diode

레이저의 출력을 scanning 하면서 실온에서 (PH₃+H₂)/(SiH₄+H₂) 혼합가스가 증착되는 critical power 및 조사시간을 알아 보았으며 예연온도는 Ts=250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C 로 각각 구분하여 Si wafer 를 가열하였으며 출력은 30W, 38W, 40W, 42W 로 구분하였고 조사시간은 30W 인 경우 20분, 38W, 42W 인 경우 각각 10분으로 고정시켰다.

한편 혼합가스의 doping 비율은 0.1%, 0.5% 및 1% ((PH₃+H₂)/(SiH₄+H₂) = $\frac{5cc}{50cc}$, $\frac{5cc}{100cc}$, $\frac{5cc}{5cc}$) 로 나누어 증착시켰으며 이때의 압력은 각각 0.8 torr, 0.15torr 그리고 8.5×10^{-2} torr 였다.

증착된 시료들위에 ohmic contact 를 한 후 I-V curve tracer 로 p-n 접합 diode 의 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 논의

증착된 박막의 두께는 scanning electron microscopy(SEI) 로 측정하였다. 출력면도가 172 W/cm² 일때 조사시간에 따른 증착비율은 그림3.과 같았다.

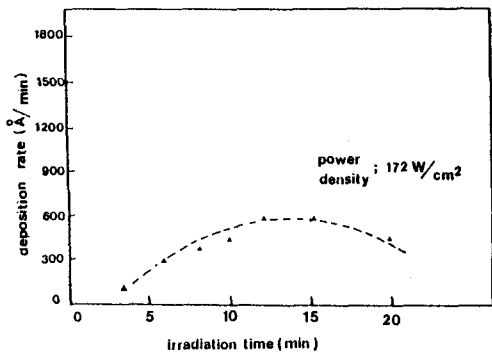


그림3. 조사시간에 따른 증착율

즉 박막의 평균성장속도는 기판의 온도가 상승함에 따라 기판에 흡착되는 분자수와 탈착되는 분자수의 차이에 비례하게 되고 약 11분경 그 차이는 최대가 된다.

그리고 레이저 beam이 조사되는 영역의 시료온도는 Nissim et al⁽⁴⁾의 열화산 방정식을 이용해 근사적으로 측정하였다.

그림 4.와 그림 5.는 레이저 beam의 입사각이 30° 일 때 시료의 예열온도에 따른 박막의 결정성을 나타내는 X-ray 회절무늬와 RHEED 무늬이다.

예열온도 300°C 이하에서는 박막은 다결정 구조를 나타내고 300°C 에서는 약간의 단결정 구조를 나타내는 μm 정도 크기의 잘 정돈된 island 들이 나타난다. 400°C 이상에서는 시료표면에서 단결정 상태를 나타내는 무늬들이 보이게 된다. 예열온도에 따른 결정구조의 변화는 증착된 박막의 SEM 사진을 통해서도 확인될 수 있다.

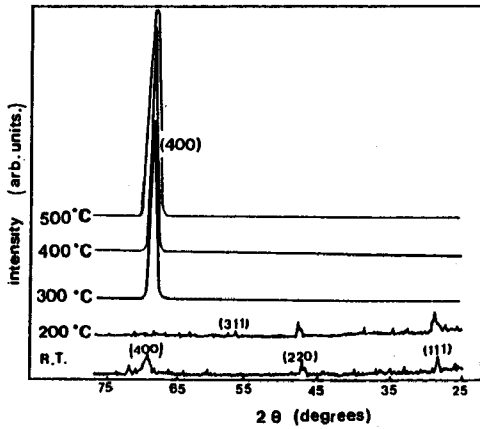
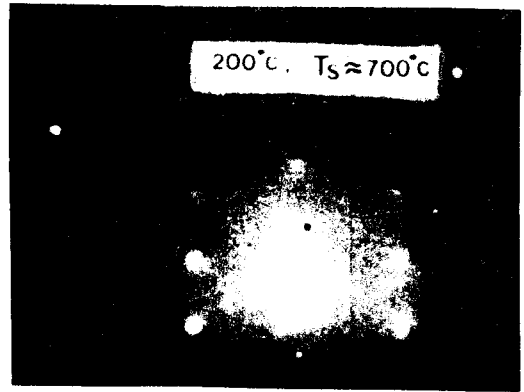
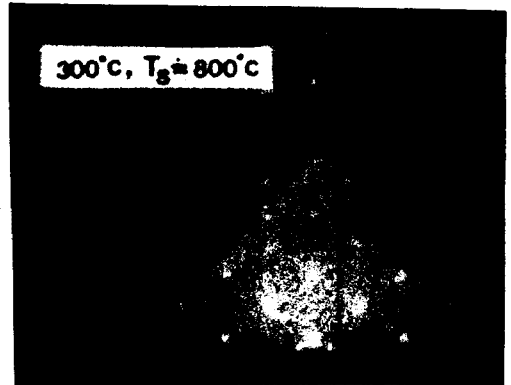


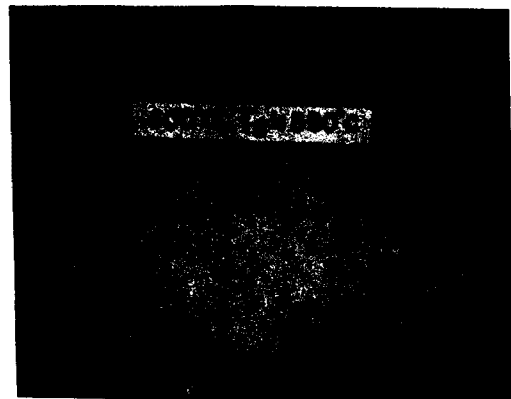
그림4. 예열온도에 따른 X 선 회절 pattern (306 l/cm², 조사각도: 30°)



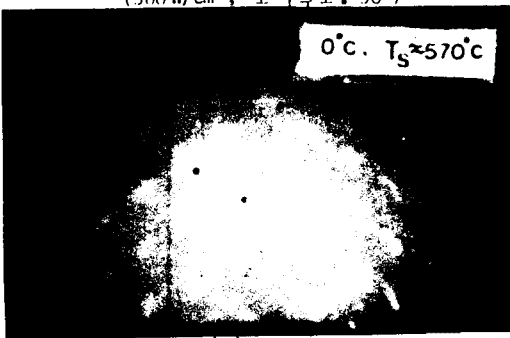
(b)



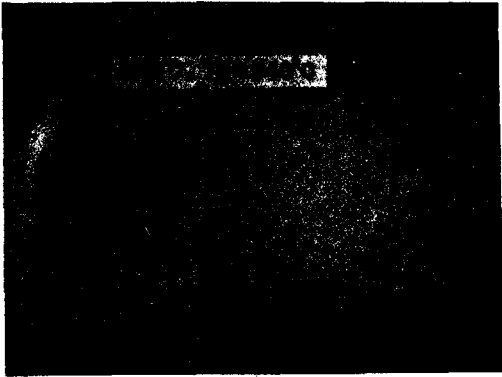
(c)



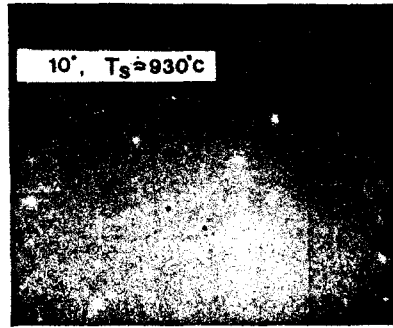
(d)



(a)



(e)

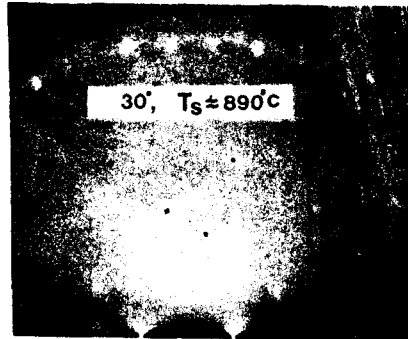


(a)

그림 5. 예열온도에 따른 RHEED pattern
(306 W/cm², 조사각도: 30°)

- 예열온도: (a) 실온
(b) 200 °C
(c) 300 °C
(d) 400 °C
(e) 500 °C

레이저의 입사각도에 따른 결정구조의 변화에 대한 것도 역시 조사하였는데 그림 6., 그림 7.에서 보여지는 것과 같이 30-40° 조사각도에서 증착막은 단결정구조를 보여주고있다.



(b)

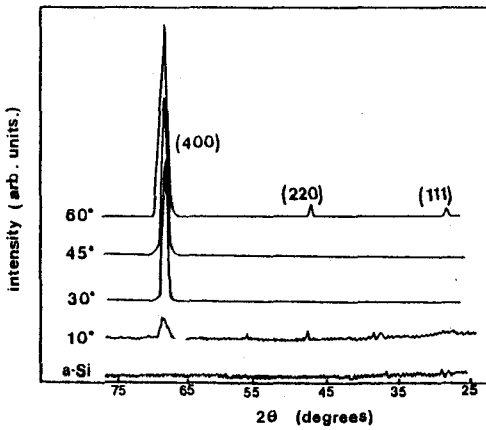


그림 6. 조사 각도에 따른 X 선 회절 pattern
(306 W/cm², 예열온도: 400 °C)



(c)

그림 7. 조사각도 따른 RHEED pattern
(306 W/cm², 예열온도: 400 °C)

- (a) 10°
(b) 30°
(c) 45°

한편 Meguro et al⁽⁵⁾ 등은 편광된 beam 을 이용하여 비슷한 실험결과를 보고하였는데 레이저 beam 의 편광에 따른 전기장과 관련지어 분석하였다. 본 실험에서는 편광되지 않은 beam 을 사용하였기 때문에 좀더 자세한 온도, 입사각도 그리고 시료의 결정 방향의 의존성의 연구는 더 행해져야 한다.

다음은 수소분위기속에 각각 5%, 0.05%씩 희석된 SiH₄+H₂ 개스와 PH₃+H₂ 개스들 doping 물질로 사용했을 때 표 1.의 증착조건에 따른 p-n 접합 diode I-V 특성곡선은 그림 8.에서 볼 수 있다.

표 1. 각 시료의 증착조건

시료 번호	예열 온도 (°C)	레이저 출력 (W)	기판각도: 90° 고점		
			조사 시간 (min)	(PH ₃ +H ₂ /SiH ₄ +H ₂) 압력 flow rate (torr) (cc/min)	압력 flow rate (torr) (cc/min)
1	400	42	10	5/5	8.5×10 ⁻²
2	350	40	30	20/20	0.5
3	250	30	20	5/10	0.15
4	400	42	10	5/50	0.8
5	400	42	10	5/10	0.15

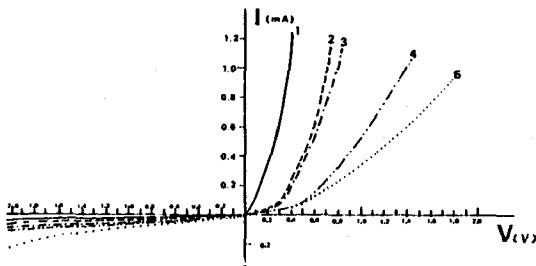


그림 8. 표 1.의 조건에 따른 p-n 접합 diode 의 voltampere 특성 곡선

먼저 실온상태에서 레이저 beam 의 직경을 5mm 로 고정시키고 출력을 45W 까지 scanning 하면서 증착이 되는 critical 한 조건을 찾아 본 결과 28W 이상, 그리고 조사시간은 20분 이상일때 증착되기 시작했고 40W 이상에서는 7-8분의 조사시간 동안에도 증착이 되었고 증착 무늬는 (PH₃+H₂) 의 양에 따라 횡색에서 보라색, 주홍색 순으로 원형무늬가 나타났다.

한편 그림 8.에서 보는 바와 같이 같은 예열온도 400°C 에서 doping 비율이 0.5%, 0.1%, 1% 순으로

양호한 특성곡선을 보여주고 있으며 1과 2를 비교해 보면 doping 비율이 같더라도 주입량이 많고 조사시간을 길게 하여도 특성곡선이 더 양호해지지 않는다. 한편 3과 5에서 같은 0.5% doping 비율인 경우 예열온도 250°C 와 레이저 출력 30W 인 경우에서 양호한 I-V 곡선을 보여준다.

이상에서 본때 순수 silicon 박막의 결정성이 400°C 근처에서 레이저 beam 이 30-45° 로 입사할때 단결정 상태를 이루게 되는 것으로 보아 (100) P형 silicon wafer 의 입사각이 90° 이고 예열온도가 400°C , 레이저 출력 42W 즉 출력밀도 214 W/cm² 인때 그리고 doping 비율이 1%인 혼합개스의 flow rate 가 (5cc/5cc)/min 일 때 가장 양호한 I-V 특성곡선을 얻었다. 한편 입사각도에 따른 p-n 접합 diode 의 특성 조사와 n형 기판위에 p형 개스의 doping 여부를 확인하기 위해 시료의 전도도와 불순물 농도에 대한 정확한 측정이 필요하고 결정성에 대한 RHEED 분석이 더욱 더 병행되어야 한다.

References

- 1) B.A. Scott, R.M. Plecenik, and E.E. Simonyi, Appl. Phys. Lett. 39, 73 (1981).
- 2) Carlson, D.E., and Hronski, C.R., Appl. Phys. Lett., 28, 671 (1976).
- 3) T. Meguro, O. Okabayashi and T. Itoh, J. Electrochem. Soc: SOLID-STATE SCIENCE TECHNOLOGY. 134 (9), 2345 (1987).
- 4) Y.I. Nissim, A. Lietoila, R.B. Gold, J.F. Gibbons, J. Appl. Phys. 51, 274 (1980).
- 5) T. Meguro, Y. Ishihara, T. Itoh, and H. Tashir, Jpn. J. Appl. Phys. 25(4), 524 (1986).