

PECVD에 의하여 제조된 Phosphorus-Doped $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 특성 Properties of Phosphorus Doped $\mu\text{c-Si:H}$ Thin Films Prepared by PECVD

이 정 노 * 한국과학기술원 석사과정
문 대 규 한국과학기술원 박사과정
안 병 태 한국과학기술원 교 수
임 호 빈 한국과학기술원 교 수

J. N. Lee* KAIST
D. G. Moon KAIST
B. T. Ahn KAIST
H. B. Im KAIST

ABSTRACT

Phosphorus doped hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) thin films were deposited by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) method using 10.2% SiH_4 gas (diluted in Ar) and 308ppm PH_3 gas (diluted in Ar). The structural, optical and electrical properties of the films were investigated as a function of substrate temperature (150 to 400°C) and RF power (10 to 120W).

The thin film deposited by varying substrate temperature had columnar structure and microcrystalline phase. The volume fraction of microcrystalline phase in the films deposited at RF power of 80W, increased with increasing substrate temperature up to 200°C, and then decreased with further increasing substrate temperature.

Volume fraction of microcrystalline phase increased monotonously with increasing RF power at substrate temperature of 250°C. With increasing volume fraction of microcrystalline, electrical resistivity of films decreased to 0.274 Ωcm .

I 서 론

최근 고선명 LCD(liquid crystal display)를 구현하기 위해 TFT(thin film transistor)에 관해 많은 연구가 진행되

고 있다. LCD용 TFT의 재료는 높은 주파수 신호를 수용하기 위해 높은 mobility를 가져야하고 유리기판을 사용하기 위해 제조 온도가 600°C를 넘지 않아야 한다. TFT의 gate재료로는 Al이 사용되었으나 Si과의 work function 차이가 심해 트랜지스터의 threshold voltage를 크게하는 단점이 있다. 이후에는 LPCVD로 제조한 a-Si이 사용되었는데 제조온도가 600°C를 넘어 LCD용 TFT로의 응용에는 적합치가 않다. Silane gas의 GD(glow discharge)에 의해 증착된 수소화된 비정질 실리콘 박막(a-Si:H)은 sputtering이나 evaporation등의 PVD(physical vapor deposition)에 의해 제조된 pure a-Si에 비해서 높은 mobility를 가지며 LPCVD에 비해 제조시의 기판온도도 200°C-400°C로 낮으므로 LCD용 TFT의 재료로 적합하다. GD에서 증착된 a-Si:H 박막이 PVD로 증착된 pure a-Si보다 높은 mobility를 가지는 것은 증착 시 박막내에 trap된 수소에 의한 것임이 밝혀졌다. 그리고 PECVD로 제작한 n-doped $\mu\text{c-Si:H}$ 는 미세결정질의 영향으로 n-doped a-Si:H보다 전기적 특성이 뛰어나 TFT의 gate와 source 그리고 drain 재료로 많은 연구가 진행되고 있다. 또 n-doped $\mu\text{c-Si:H}$ 는 뛰어난 전기적 특성으로 인해 solar cell의 n-type에도 활용되고 있다.

본 실험에서는 TFT의 gate, 또는 source, drain layer로, solar cell에서의 n-type으로 응용할 수 있는 phosphorus가 도핑된 a-Si:H와 $\mu\text{c-Si:H}$ 를 PECVD방법으로 제조하면서 기판온도, RF power 등의 증착변수들을 변화시켜가며 이러한 증착변수들이 비정질상에서 미세결정질상으로의 변이에 어떠한 영향을 주는지 알아보았고, 증착된 박막의

FTIR-transmittance, UV-absorbency, ESR측정을 통하여 구조 및 광학적 성질을 알아보았다. 그리고 이에 따라 박막의 전기적 성질의 변화를 알아보았다.

II 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 Corning 7059 glass, [100] 단결정 Si wafer, SiO₂가 1000Å 입혀진 [100] 단결정 Si wafer 세 종류이다.

Corning 7059 glass는 Raman 및 전기적 성질을 측정하기 위하여 사용되었고 Si wafer는 IR transmittance를 측정하기 위하여 사용되었다. SiO₂가 입혀진 Si wafer는 부도체 위에 박막을 입힌다는 관점에서 glass와 같은 용도(전기적 특성 측정)로 사용되었고, 또한 미세구조를 관찰하기 위하여 사용되었다.

실험에 사용한 chamber의 내경은 31cm이고 높이는 34cm이고 재질은 stainless steel이다. 13.56MHz RF power source(ENI OEM-6)를 사용하였으며 plate diode형 전극을 사용하였다. 전극의 지름은 21cm이며 전극간의 거리는 5cm이다. 윗 전극(cathod)은 RF power source를 직접 연결하였고 아랫 전극은 chamber와 함께 접지시켰다. 윗 전극에는 3mm간격으로 금속 덮개를 씌워 플라즈마가 양 전극 사이에서만 발생하도록 하였다.

본 실험에는 Ar로 희석된 10.2%의 SiH₄와 308ppm의 PH₃가스를 사용하였으며, 각각의 유량을 20sccm과 80sccm으로 고정하여 증착하였다. 이 때 chamber내에서의 각각 가스의 농도는 2.04%와 246.4ppm이었다.

두께 측정은 stylus(Tencor 200)와 SEM(scanning electron microscopy) 사진을 이용하였다. 박막의 morphology를 관찰하기 위하여 SEM사진을 찍었으며 미세구조와 결정성을 알아보기 위하여 XRD (X-ray Diffractometer)와 Raman spectroscopy (SPEX 1403)을 사용하였다. Raman spectroscopy의 결과에서 결정화된 부분의 체적분율은 480cm⁻¹에서 나타나는 비정질에 해당하는 peak을 적분하여 I_a를 구하고 520cm⁻¹에서 나타나는 결정질에 해당하는 peak을 적분하여 I_c를 구하여 이들의 상대적인 비 I_c/(I_c+I_a)로부터 구하였다. 박막내에 존재하는 수소의 양과 결합방식을 알아보기 위하여 FTIR(Fourier transformation infrared) spectroscopy를 이용하였다. 측정된 FTIR transmittance로부터 흡수계수를 구하기 위해 다음 식을 사용하였다[1].

$$T = \frac{4T_0^2 \exp(-ad)}{(1+T_0)^2 - (1-T_0)^2 \exp(-2ad)}$$

식 (1)에서 T₀= 0.54로 놓았다.

전기적 성질을 측정하기 위해서는 증착된 박막에 silver paste로 ohmic contact을 만들어 four points probe method로 상온에서의 저항을 측정하였다.

III 결과 및 고찰

박막의 성질에 영향을 미치는 증착조건으로는 기판온도, 증착 압력, gas의 농도와 유속, PH₃/SiH₄ 비, RF power, 막의 두께 등이 있는데 이러한 여러가지 증착조건 중 기판온도와 RF power를 변화시키면서 이 두 조건이 박막의 여러성질에 어떠한 영향을 주는지 살펴 보았다.

1. 기판온도에 따른 변화

증착조건 중 기판온도를 150, 200, 250, 300, 350, 400°C로 변화시켜가며 막의 성질을 조사하였다. 증착 시의 압력은 0.6torr, RF power는 80W, PH₃/SiH₄비는 1.02 * 10⁻²로 일정하게 유지하였고 flow rate은 10.2% SiH₄는 20 sccm, 308ppm PH₃는 80 sccm(총 100sccm)으로 하였다.

막의 두께를 1μm일정하게 증착시킨 후 두께를 증착시간으로 나눈 증착속도는 300°C까지 계속 증가하다가 그 이후에는 일정하게 유지되었다.

증착 온도에 따른 미세구조의 변화를 Fig.1에 나타내었다. 낮은 온도에서는 columnar가 발달하였고 온도가 높아질수록 column이 커짐을 알 수 있다. 400°C에서는 column이 서로 합쳐져서 column이 없어지고 있다. 하지만 350°C 이상에서는 column간의 간격이 느슨해져 있음을 관찰할 수 있다.

증착된 막의 결정성을 알아보기 위하여 XRD와 Raman spectroscopy를 이용하였다. X-ray diffraction pattern을 Fig.2에 나타내었고 Raman 산란 분석 결과에서 얻은 결정화도를 Fig.3에 나타내었다. Fig.3에서 보면 200°C에서 60.2%로 결정화된 비율이 최대가 되고 350°C가 될 때까지 감소하다가 400°C에서 다시 결정화도가 증가함을 알 수 있다. Fig.2에 나타난 바와 같이 200°C에서는 {111}우선방위가 발달되어 있고 온도가 증가하면서 감소하다가 400°C에서는 새로운 {110}우선방위가 형성되었다. 기판온도가 증가하면서 {111}우선방위에서 {110}우선방위로 바뀌는 것은 Veprek[2]등은 chemical transport에 의한 것이라고 보고하였다. 새로운 우선방위가 나타나기 전에 온도의 증가에 따라 결정화도가 떨어지는 이유는 높은 기판온도에서 adradical들이 수소를 용이하게 방출하게 되고 수소를 방출한 표면은 많은 dangling bond를 소유하게 되어 표면 유동도가 떨어지게 되기 때문이라고 사료된다. 수소가 미세구조형성에 미치는 영향을 Matsuda[3]등은 표면확산 모델로 설명하고 있는데 이 모델에 따르면 결정화가 용이하게 진행되기 위해서는 표면에서 adradical들이 jump할 때 필요한 에너지가 작고 온도가 높아야한다. 본 실험에서는 온도 증가보다 adradical의 jump에 필요한 에너지의 증가가 더욱 크게 작용해서 표면확산 계수가 작아져서 결정화가 일어나지 않게 된다고 사료된다.

Fig.4는 기판 온도 변화에 따른 증착 박막의 IR-absorption을 나타낸 것이다. 기판온도가 증가할수록 전체 수소의 양이 감소하고, 2000cm⁻¹에서 나타나는 Si-H

stretching mode에 해당하는 peak에 비해 2100cm^{-1} 에서 나타나는 Si-H₂ stretching mode에 해당하는 peak이 작아짐을 보아 SiH₂의 결합 비율도 줄어들음을 알 수 있다. 전체 수소량의 감소는 높은 온도에서 비정질화를 설명하기 위해 도용한 표면화산 모델과 잘 일치한다. Si-H₂결합은 columnar 구조에서 columnar와 columnar사이나[4] 비정질-미세 결정질 사이에 존재한다고 알려져 있다[2]. 이는 온도가 증가할수록 column의 크기가 증가하는 앞의 결과와 잘 일치한다.

Fig.5에는 온도에 따른 상온에서의 비저항을 나타낸 것이다. 온도가 증가하면서 비저항이 감소하다가 250°C에서 최소값 $0.362\Omega\text{cm}$ 를 나타내었고, 다시 증가하다가 400°C에서는 350°C보다 약간 작은 값을 나타내었다. 결정화도가 비슷한(Fig.3) 150°C에서 250°C영역에서 비저항이 낮아지는 이유는 온도가 증가할수록 columnar구조에서 column의 크기가 커지면서 column을 통하여 흐르는 전류의 전기전도 barrier가 작아졌기 때문으로 생각할 수 있다. 250°C에서 350°C까지는 미세결정질의 분율이 작아지기 때문에 비저항이 커지는 것이라 사료된다. 400°C에서는 {110}우선방위로 미세결정화가 되어서 비저항은 조금 감소하였다. 하지만 SEM사진(Fig.1)에서 보듯이 column간의 느슨함 때문에 250°C에서 만큼의 낮은 비저항은 얻을 수 없었다.

2. RF power에 따른 변화

앞서 행한 실험에서 전기비저항이 가장 낮은 250°C에서 RF power를 10, 20, 40, 60, 80, 120W로 변화시켜가며 박막의 특성이 어떻게 변화하는지 알아보았다. 온도와 RF power를 제외한 다른 증착조건은 앞의 실험과 동일하게 유지하였다.

RF power가 증가하면서 증착속도는 약간 증가하지만 거의 변하지 않고 일정함을 알 수 있다.

XRD의 결과를 Fig.6에 나타내었고 Raman spectroscopy의 결과로부터 구한 결정화도를 Fig.7에 나타내었다. XRD 결과를 보면 낮은 RF power에서는 막 전체가 amorphous임을 알 수 있고, 점차 RF power가 증가할수록 {111}peak이 약간 커짐을 알 수 있다. 이것은 RF power가 높을 때 plasma내의 radical들이 막에 도달했을 때 낮은 RF power 때보다 더 큰 운동에너지를 가지고 있기 때문에 막 표면에서 mobility가 크고 더욱 안정한 위치로 찾아갈 수 있기 때문이라 사료된다. Raman 산란분석의 결과에서도 20W까지는 amorphous이다가 RF power가 증가할수록 미세결정질의 체적분율이 증가함을 알 수 있다(Fig.7).

Fig.8은 Rf power에 따른 FTIR absorption결과를 나타낸 것이다. Fig.8에서 RF power가 증가할수록 수소의 함량이 약간 감소함을 알 수 있다. 이는 RF power증가에 따른 미세결정질 비율의 증감과 morphology의 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 즉 20W까지는 전형적인 비정질을 나타내고(Fig.7) 있기 때문에 많은 양의 수소를 함유하게 되고

그이상의 RF power에서는 미세결정질의 비율이 증가하면서 전체 수소량이 감소하게 되는 것으로 사료된다. 낮은 RF power에서 존재하던 2000cm^{-1} 에서 나타나는 Si-H의 stretching mode의 흡수가 RF power가 높아지면서 감소하였는데 이는 RF power증가에 따른 defective columnar구조의 발달과 비정질 matrix내의 micro-void등에 의한 internal boundary의 증가로 SiH₂ 결합이 증가하기 때문으로 사료된다.

RF power에 따른 상온에서의 전기 비저항을 Fig.9에 나타내었다. RF power가 높아지면서 비저항이 낮아져서 120W일 때에는 $0.274\Omega\text{cm}$ 를 나타내었다. RF power에 따른 수소의 함량이나 dangling bond density의 변화가 적다는 점을 고려할 때 비저항의 감소는 RF power에 따른 미세결정질의 체적분율의 증가 때문인 것으로 생각된다.

IV 결 론

PECVD에 의하여 제조된 Phosphorus-doped a-Si:H 및 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막을 SEM, Raman spectroscopy, FTIR analysis, 전기 비저항 측정을 통해 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기판온도에 따른 변화

기판 온도 증가 시 200°C에서 미세결정질이 가장 발달했으며 저온과 고온에서는 비정질상이 나타났다. 하지만 400°C에서는 {110}우선방위로 다시 미세결정질이 발달하였다. 그리고 기판온도가 증가하면서 columnar구조가 조대화되었다.

기판온도가 증가하면서 수소의 함량이 줄어들었고 SiH/SiH₂의 비율은 커졌다. 전기 전도도는 columnar구조가 없어지면서 크게 증가하였고 미세결정질 분율이 커지면서 증가하였다.

2. RF power에 따른 변화

RF power 증가 시 미세결정질 분율이 증가하였다. 수소의 양은 RF power증가시 약간 감소하였고, SiH/SiH₂의 비율은 감소하였다. RF power가 높아질수록 미세결정질의 증가로 인해 전기전도도가 증가하였다.

V 참 고 문 헌

1. M.H.Brodsky, R.S.Title, K.Weiser and G.D.Pettit, Phys. Rev., B1, (1970), 2632
2. S.Veprek, Z.Iqbal, H.R.Oswald and A.Pwebb, J. Phys C, Solid State Phys., 14, (1981), 295
3. A.Matsuda J.of Non Crystalline Solids, 59&60, (1983), 767
4. A.Matsuda et.al.,J. of Non-Crystalline Solids, 97&98, (1987), 1367

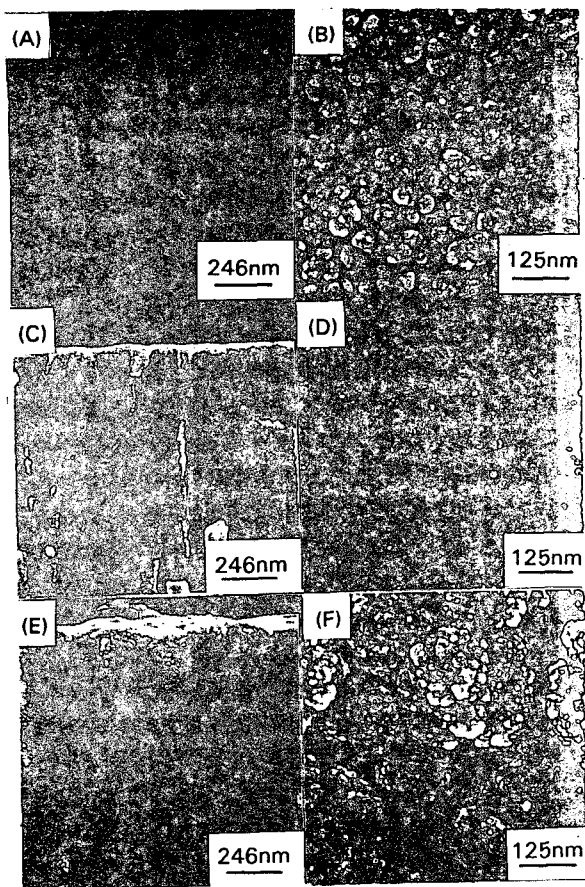


Fig.1 SEM photographs of surface(A,C,E) and cross section(B,D,F) of the films deposited at various substrate temperatures and 0.6torr, 80W, 20sccm (SiH₄+Ar), 80sccm(PH₃+Ar). (A),(B) : 150°C, (C),(D): 250°C (E),(F) : 400°C.

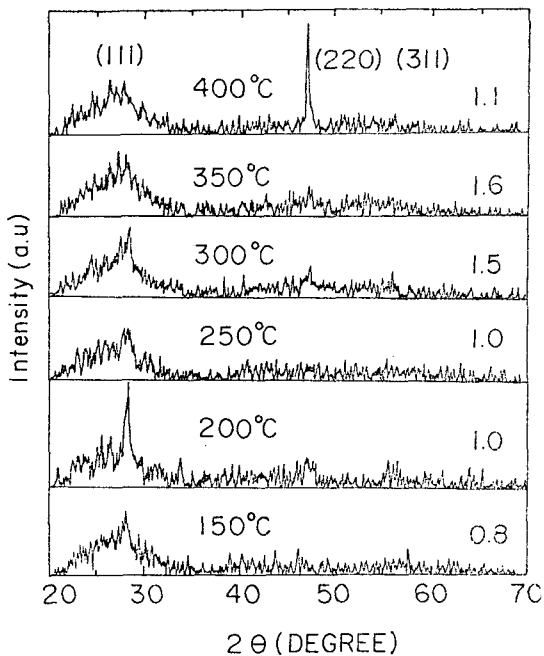


Fig.2 X-ray diffraction patterns for the samples deposited at various substrate temperatures and constant RF power 80W. The number of the right ends are the thickness of the analyzed films in μm.

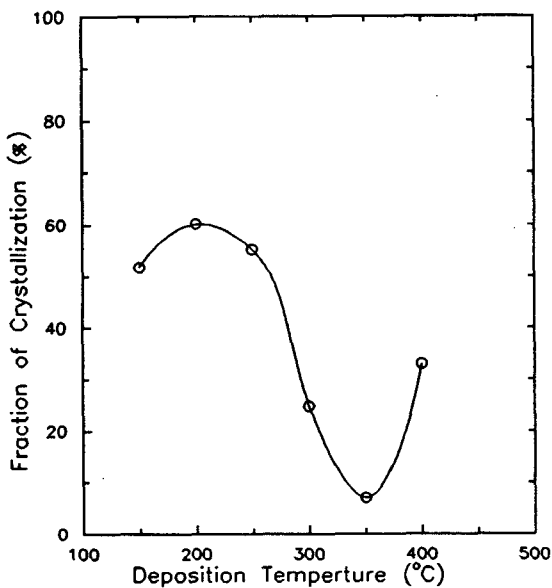


Fig.3 Volume fraction of micro-crystalline for the samples deposited at various substrate temperatures and constant RF power 80W.

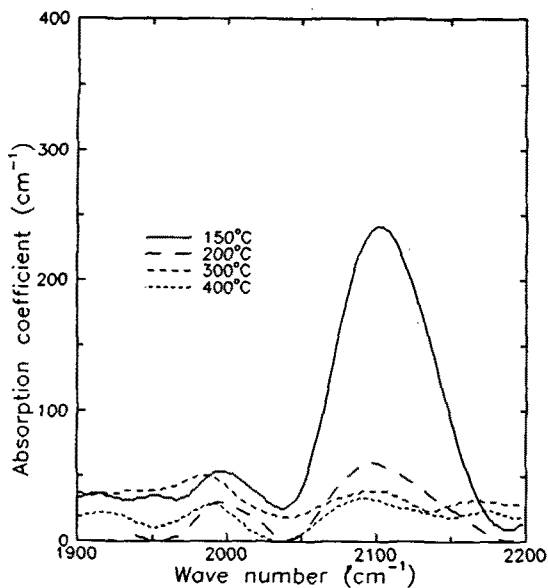


Fig.4 IR-absorption coefficient α versus frequency ω for the Si-H_n bond stretching bands for the samples deposited at various substrate temperatures and constant RF power 80W.

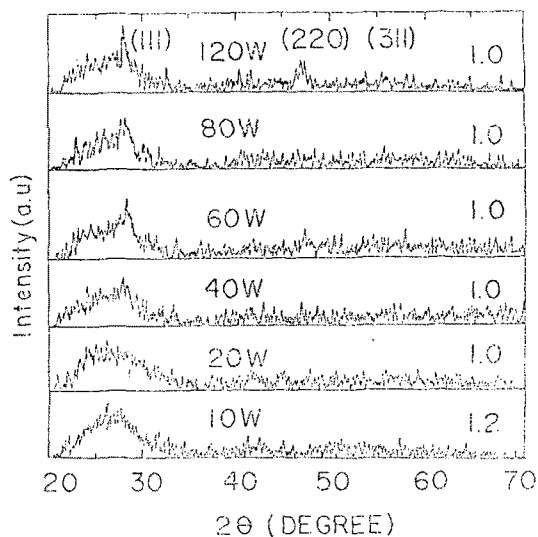


Fig.6 X-ray diffraction patterns for the samples deposited at various RF powers and constant substrate temperature 250°C. The number of the right ends are the thickness of the analyzed films in μm .

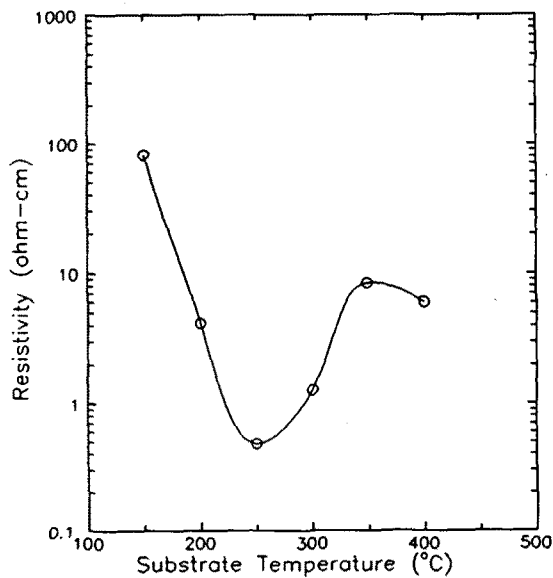


Fig.5 Room temperature resistivity for the films deposited at various substrate temperatures and constant RF power 80W.

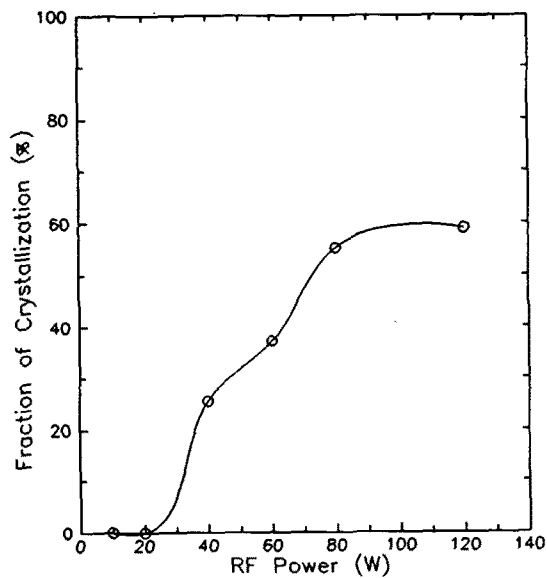


Fig.7 Volume fraction of micro-crystalline for the samples deposited at various RF powers and constant substrate temperature 250°C.

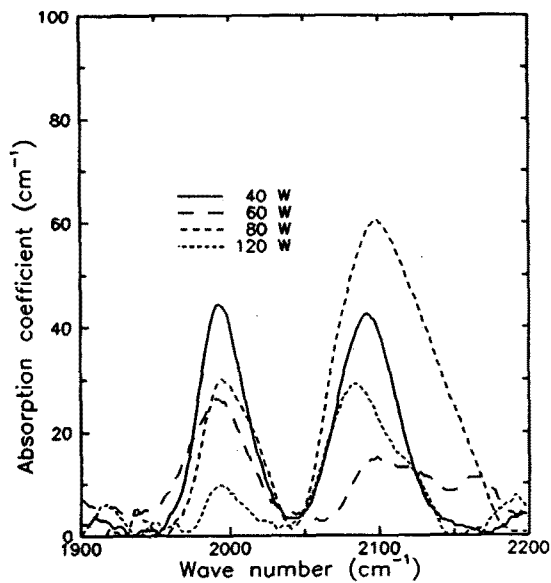


Fig.8 IR-absorption coefficient α versus frequency ω for the Si-H_n bond stretching bands for the samples deposited at various RF powers and constant substrate temperature 250°C.

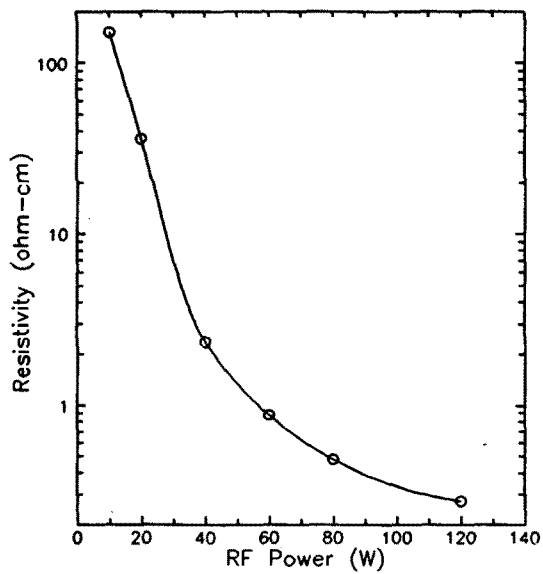


Fig.9 Room temperature resistivity for the films deposited at various RF power and constant substrate temperature 250°C.