

열선 CVD법에 의한 수소화된 미세결정 실리콘 박막 증착

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

Hot Wire Chemical Vapor Deposition of Hydrogenated Microcrystalline Silicon Films

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

Abstract - This paper describes on the growth of a $\mu\text{c-Si:H}$ film on low cost substrate like glass by Hot Wire CVD method. The $\mu\text{c-Si:H}$ film, prepared in 50mTorr pressure, 1800°C wire temperature, and H_2/SiH_4 10 showed three clear peaks, (111), (220), and (311) in X-ray spectroscopy. The crystallite size and crystalline volume fraction, calculated from Raman spectroscopy, was about 6nm and 70%, respectively. The FTIR transmission spectra of the film showed a different absorption peak with a-Si:H film around 2000-2100 cm^{-1} .

1. 서 론

최근들어 유리과 같은 저가의 기판을 사용하여 수소화된 미세결정($\mu\text{c-Si:H}$)박막 성장에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 태양전지나 TFT LCD 응용을 위해서는 저가의 기판온도(500°C)에서 고품질의 실리콘 박막 성장이 요구되므로, 기존의 높은 기판온도(800°C 이상)에서의 성장방법은 응용범위가 제한되어 있다. 기판을 저온으로 유지시키며, 박막을 성장하는 방법으로 PECVD(1), HFCVD(2), HWCVD (3,4) 등 직접성장법과 성장된 박막을 laser, 열을 이용해 재결정화시키는 방법(5,6) 등이 소개되고 있다.

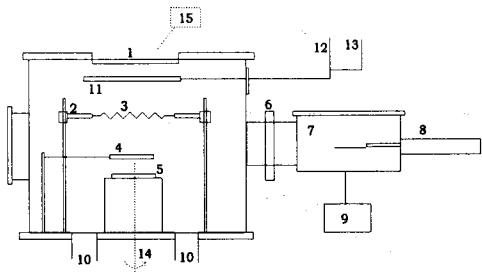
열선 CVD(Hot wire CVD 또는 Hot filament CVD)는 1979년 H. Wieseemann(7)에 의해 최초로 개발된 후, 태양전지 및 TFT 분야에서 고품질의 비정질 실리콘 박막성장 및 다결정 박막 성장용으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 열선 CVD에서는 SiH_4 및 H_2 와 같은 반응 가스가 반응실 안으로 주입되면 고온(1600-1800°C)으로 가열된 열선에 물리적으로 흡착된 후 열 에너지에 의해 SiH_3 , Si, H 등으로 분해된다. 이렇게 분해된 가스는 열선의 온도에 의해 다시 열선으로부터 증발되며, 증발된 가스의 일부는 기판에 퇴적하여 실리콘 박막을 형성하며 나머지는 2차 반응(gas phase reaction)을 하기도 한다. 열선 CVD로 성장시킨 실리콘 박막은 글로우 방전의 경우와 마찬가지로 결정특성이 미결정($\mu\text{c-Si}$)의 구조를 가지는 것으로 알려지고 있다. 글로우 방전법에 비해 열선 CVD법이 가지는 장점으로는 장치가 간단하며, 확장이 용이할 뿐만 아니라, 열선을 확장함으로써 박막의 대면적화가 가능하다는 점이다. 또한 열선 CVD는 기존의 글로우 법에 비해 박막 성장속도(>10Å/sec)가 높으며, 플라즈마에 의한 막의 손상이 없으며, 재결정화법과는 달리 저온의 기판온도(<500°C)에서 고품질의 실리콘 박막을 성장시킬 수 있다.

본 논문에서는 열선 CVD법을 사용해 미세결정 실리콘 박막을 성장시켰으며, 막의 구조적 특성, 결정특성, 전기적 특성 등을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 열선 CVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 두 개의 챔버로 구성되어 있으며, 주 반응 챔버를 고진공 상태로 유지시킨채 loading chamber를 통하여 시료를 주입하거나 삽입시킬 수 있다. 주 반응챔버의 경우 열선이 기판 위에 장착되어 있는 것을 제외하면, 기존의 CVD 장치와 매우 흡사하다. 열선은 두께가 0.5mm인 텅스텐 선을 사용하였으며, 지지대는 고순도 동(Cu)을 사용하였다. 텅스텐 열선의 온도는 optical pyrometer(TR 630, Minolta)를 사용하여 주 반응챔버 상단의 view port를 통해 측정하였다.

기판으로는 유리(Corning 7059)와 <100> 실리콘(one side polished)웨이퍼를 사용하였다. 먼저 loading chamber를 통해 시료를 주 반응챔버로 주입한 다음 10^{-7} Torr 까지 진공 배기하였다. 또한 텅스텐 열선의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 2000°C 이상에서 10분간 pre-heating를 하였다. 이때 시료로 불순물이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 shutter를 사용하였다. 다음으로 SiH_4 (순도 99.999%)와 H_2 가스를 유량조절기를 통해 반응실 내부로 주입시켰으며, 반응실 내부의 압력은 자동압력조절장치(Automatic pressure controller)를 사용해 원하는 값으로 조정하였다.



(1) View port, (2) wire holder, (3) tungsten wire, (4) shutter, (5) sub. holder (6) load lock, (7) loading chamber, (8) magnetic bar, (9) loading chamber pumping system, (10) to main chamber pumping, (11) gas shower, (12) to SiH_4 , (13) to H_2 , (14) substrate rotation motor, (15) optical pyrometer

그림 1. 열선 CVD 장치의 개략도.

증착된 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor 2000)를 사용해 측정하였다. X-선 회절분석($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5404\text{\AA}$)과 Raman Spectroscopy를 통해 박막의 구조적 특성을 분석하였다. 박막의 암전도도(dark conductivity) 및 광전도도(photo conductivity)는 간격 0.1mm의 co-planar 전극을 형성하여 측정하였으며, 광전도도는 의사 태양광 발생기(solar simulator)로 AM 1.5, 100mW/cm²의 빛을 조사하여 측정된 것이다. 박막의 광학적 밴드갭은 투과도 측정으로 구해진 흡수계수(α)와 다음의 $\sqrt{\alpha E} = B(E - E_g)$ 식(8)으로부터 구하였다.

3. 실험결과

본 연구에서 사용된 미세결정 실리콘 성장조건을 표 1에 나타내었다. 열선으로는 길이 45mm, 두께 0.5mm의 텅스텐 선을 사용하였으며, 온도는 1800℃, 기판과 열선사이 거리는 약 20mm 였다.

표 1 미세결정 실리콘 박막 성장조건

변수	조건	비고
압력	50 mTorr	
열선온도	1800 °C	
기판온도	300~400°C	*
SiH ₄	2 sccm	
H ₂	20 sccm	
증착시간	20min	

* 열선온도에 의한 자연적인 온도 상승값임.

그림 2는 열선 CVD법으로 성장된 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림으로부터 (111), (220), (311)면 피크를 명확히 확인할 수 있으며, 회절 피크의 상대적인 세기도 JCPDS 의 것과 동일하였다.

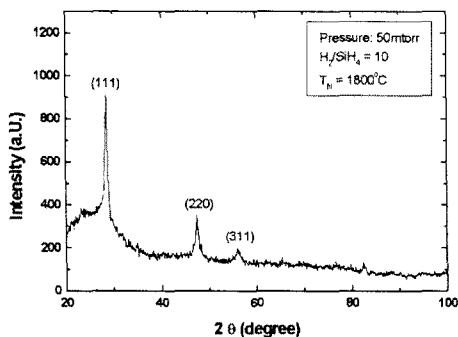


그림 2. 열선 CVD법으로 성장된 수소화된 미세결정 실리콘 박막($\mu\text{c-Si:H}$)의 X-선 회절특성.

그림 3은 열선 CVD법으로 성장한 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. 결정성이 없는 비정질 실리콘 박막은 480 cm^{-1} 부근의 TO피크를 나타내며, 결정질 실리콘은 520 cm^{-1} 에서 sharp한 TO 피크를 가진다. 반면 비정질 상(amorphous phase)과 결정질 상(crystalline phase)이 서로 혼합되어 있는 미세결정(microcrystalline) 박막의 경우에는 비정질 특성의 480 cm^{-1} peak와 결정질 특성의 peak이 서로 중첩(convolution)되어 있다. 즉, $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Raman 스펙트럼의 TO peak의 위치는 결정립의 크기(crystallite size)에 의존하며, 520 cm^{-1} 을 기준으로 결정립의 크기가 작을수록 피크의 위치는 좌측으로 이동하게 된다[9].

$\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Raman 스펙트럼으로부터 결정립의 크기 및 결정 체적분율(crystalline volume fraction)을 구할 수 있었다. 결정립의 평균 크기는 $d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$ [10]로부터 구할 수 있는데, 여기서 $\Delta\omega$ 는 c-Si의 TO peak에 대한 $\mu\text{c-Si:H}$ 의 피크의 위치 변화를 나타내며, B는 2 cm^{-1} 값을 가진다. 또한 결정 체적분율 구하기 위해서는 그림 3의 그래프를 두 개의 성분으로 분해(deconvolution)한다. 분해된 두 개의 그래프는 결정성분의 Ic와 비정질 성분의 Ia를 사용하여 $X_c = I_c / (I_c + \eta I_a)$ [11]로부터 구할 수 있

다. 여기서 η 는 스퀘터링 변수로써 1로 가정하였다. 앞의 두 식으로부터 열선 CVD로 성장된 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 결정립 크기는 약 6nm, 체적분율은 약 70%인 것으로 나타났다.

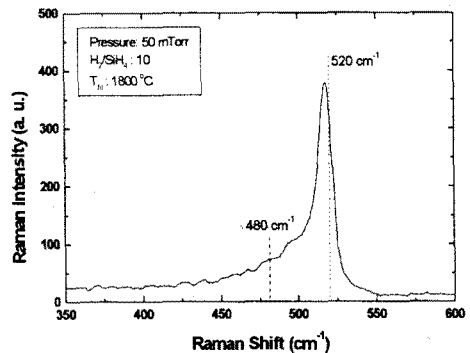


그림 3. $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Raman 스펙트럼.

그림 4는 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 FTIR 투과도를 나타낸 것이다. 일반적으로 비정질 실리콘에서 나타나는 2000 cm^{-1} 부근의 SiH stretch mode에 의한 흡수가 나타나지 않음을 알 수 있다. 반면 2100 cm^{-1} 근처에서 SiH₂와 SiH 모드에 의한 흡수 peak이 존재하며, 피크의 split 현상이 일어난다. 2100 cm^{-1} 부근에서 이러한 peak 분리현상은 미세결정 실리콘에서 나타나는 현상으로 정확한 원인은 알려지지 않았으며, 서로다른 결정 면에 존재하는 monohydride에 의한 것으로 추정된다[12,13].

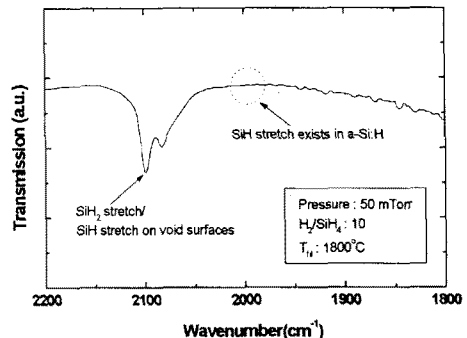


그림 4. $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 FTIR 스펙트럼.

그림 5에 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Tacu plot을 나타내었다. 박막의 흡수계수는 $\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$ [13]로부터 계산하였다. t는 박막의 두께를, T는 투과도를 각각 나타낸다. 흡수계수를 구하는 앞의 식은 막의 반사율을 zero로 가정하고 구한 값이므로 정확한 흡수계수를 구하기는 어렵다. 열선 CVD법으로 성장된 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 광학적 밴드갭은 약 1.7-1.8eV의 값을 가짐을 알 수 있었다.

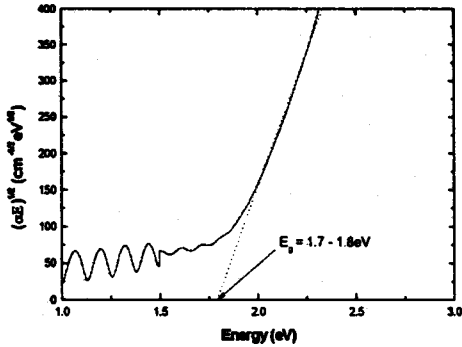


그림 5. $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Tauc plot

4. 결론 및 고찰

열선 CVD 법을 사용하여 미세결정 실리콘 박막을 성장하여, 막의 결정특성, 구조적 특성, 광학적 특성 등을 분석하였다. 반응압력 50mTorr, 열선 온도 1800°C, H_2/SiH_4 10, 기판-열선 거리 20mm에서 성장된 실리콘 박막은 결정특성이 비정질 상과 결정질 상이 혼합된 미세결정(microcrystalline)상을 보였는데, 이는 Raman 스펙트럼으로부터 분명히 알 수 있었다. 비정질 실리콘의 경우 480cm^{-1} 부근에서 폭이 넓은 peak를 가지며, 단결정 실리콘은 520cm^{-1} 부근에서 TO mode peak을 가진다. 반면 미세결정 실리콘의 경우는 두 개의 peak의 중첩으로 이루어 있으며, 결정특성을 나타내는 520cm^{-1} 부근의 peak이 좌측으로 이동하는 특성을 보였다.

미세결정 실리콘의 FTIR 투과특성을 분석한 결과 비정질 실리콘에서 흔히 나타나는 2000cm^{-1} 부근의 흡수 peak이 나타나지 않는 반면 2100cm^{-1} 부근 peak의 분리현상을 확인할 수 있었다. 이러한 peak 분리현상은 미세결정 실리콘 박막에서 나타나는 현상으로 서로다른 결정립사이에 존재하는 monohydride에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.

본 논문에서는 열선 CVD 법을 사용함으로써 저온의 기판온도($<400^\circ\text{C}$)에서 미세결정 실리콘 박막을 성장시킬 수 있었다. 실험변수인 열선온도, 반응압력, 기판-열선 거리등을 변화시켜 최적의 성장조건을 찾는다면, 결정립의 크기가 큰 다결정실리콘 박막 성장도 가능할 것으로 분석되며, 태양전지나 TFT LCD와 같은 광학소자에 응용될 수 있을 것으로 기대한다.

5. 참고문헌

- [1] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids 59&60, 767 (1983)
- [2] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius, H. Wagner, and M. Scheib, Appl. Phys. Lett. 65(20), 14, November, 1994
- [3] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, Alan Gallagher, L. Appl. Phys. 82(4), 15 August 1997
- [4] H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L949, 1986
- [5] T. Ishihara, S. Arimoto, et al, Appl. Phys. Lett. Vol. 63, pp. 3604-3606, 1993.
- [6] Takao Matsuyama, Mikio Taguchi, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. [29] No. 12, pp. 2690-2693, 1990.
- [7] H. Wiesmann, A.K. Ghosh, T. McMahon, M. Strongin, J. Appl. Phys. 50, 3752 (1979)
- [8] J. Tauc, R. Grigorivici, and A. Vanu, Phys. Status Solidi 15, 627 (1969)

- [9] R.O. Dusane, V.G. Bhide, and S.T. Kshirsager, Appl. Phys. Lett. 63(16), 18 Oct. 1993
- [10] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, and G.Y. Hu, J. Appl. Phys. 75, 797 (1994)
- [11] T. Kaneko, M. Wakagi, K. Onisawa, and T. Minemura, Appl. Phys. Lett., 64, 1865 (1994)
- [12] M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b) 118, 463 - 481 (1998)
- [13] W. Beyer, H. wagner, J. Appl. Phys. 53, 8745-8750 (1982)