

PECVD a-SiN_x:H 薄膜의 특성과 熱的安定性

Properties and Thermal Stability of PECVD a-SiN_x:H Films.

宋 鎮 洙* 朴 周 錫*

(Jin Soo Song)(Joo Suk Park)

(1986. 4.17 접수)

ABSTRACT

The PECVD SiN_x:H films were made from the SiH₄-N₂ gas mixtures under such deposition conditions as 0.01 to 1.0 of SiH₄/N₂ volume ratio, 0.1 to 0.8W/cm² of RF power, and 100 to 400°C of substrate temperature.

The deposition rate, refractive index, hydrogen concentration, N/Si composition, optical gap and electric conductivity were measured, and the thermal stability and the optimum deposition conditions were investigated for the application of these films to the solar cell materials.

1. 序 論

SiH₄-H₂ 혼합가스의 glow discharge에 의한 GD a-Si:H 薄膜은, 膜中の 水素가 무질서한 原子配列에 起因된 dangling bond와 結合하는 terminator의 役割을 함으로서 PN制御 또는 接合形成이 容易하며, 成長溫度가 낮고, 太陽光의 에너지 分布에 대한 光吸收 特性이 良好하여 低價의 薄膜 太陽電池 材料로서 應用되고 있는 半導體 材料이다. 그러나 膜中の 水素가 約 350°C의 加熱條件에서 부터 放出되기 시작하여 600°C 이상의 高溫에서는 거의 완전히 離脫¹⁾ 함으로써 狀態密度가 급격히 증가하는 熱的 不安定性을 나타내며, 연속적인 光照射 條件에서도 電氣傳導度가 현저히 감소하는 Staebler-Wronski effect²⁾ 때문에 太陽電池 材料로서의 應用上 問題點을 內包하고 있다. 또한 水素가 添加된 Ar plasma에서 reactive sputtering으로 形成된 RS a-Si:H 薄膜의 경우에도 狀態密度의 감소, low photon energy 領域에서의 吸收감소

및 photon conductivity의 改善³⁾ 등이 確認되었으나 sputter된 中性物質이외의 여러 粒子들이 서로 충돌하여 生成된 micro structure defect, void 등의 構造的 缺陷⁴⁾ 때문에 양호한 特性의 薄膜을 얻을 수 없으며, chemical vapor deposition에 의해 SiH₄ 가스를 熱分解하여 形成된 薄膜의 경우에도 550°C~650°C의 높은 成長溫度가 素子特性에 미치는 惡影響 및 post hydrogenation⁵⁾⁶⁾의 追加工程이 필요한 問題點을 內包하고 있다.

한편 非平衡狀態에서 SiH₄의 分解生成物 反應에 의해 固相의 薄膜을 析出하는 plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD)은 成長溫度가 낮고, 비교적 成長速度가 빠른 長點 때문에 주로 集積回路의 表面保護膜⁷⁾ 등에 應用되어 왔으나, 成長機構가 不分明하며 成長條件이 薄膜의 特性에 강한 影響을 미치므로 特性의 再現性을 기대하기 어려울 뿐만 아니라 素子の 信賴度를 減少시킨다. 그러나 特性의 민감한 變化는 應用範圍를 확대시킬 수 있는 새로운 材料의 設計를 가능하게 하며⁸⁾, 종래의 SiH₄ 또

* 正會員 : 韓國動力資源研究所

는 SiH₄-H₂ 혼합가스 대신에 취급이 容易하고 低價인 SiH₄-N₂ 혼합가스를 사용하여도 적절한 成長條件에서는 太陽電池 材料로써 사용 가능한 a-Si系 薄膜을 얻을 수 있음을 의미한다.

이러한 可能性의 實驗的 立證을 위하여, 本 論文에서는 SiH₄/N₂ 流量比, RF power, 基板 溫度 등의 成長條件을 變化시키면서 PECVD a-SiNx:H 薄膜을 成長하고 特性을 測定 分析함으로써 成長條件이 薄膜特性에 미치는 影響을 糾明하고자 한다. 또한 高溫에서의 annealing 후 薄膜의 構造 및 組成變化를 관찰하여 熱的 安定性을 檢討하고, a-SiNx:H 薄膜의 特性變化和 太陽電池 材料로써 요구되는 a-Si:H의 特性을 比較分析함으로써 最適成長條件을 導出코자 한다.

2. 薄膜의 成長과 特性測定

a-SiNx:H 薄膜은, 99.9999%의 半導體用 高純度 SiH₄ 가스(日本 Takachiho Trading Co. Ltd)와 99.999%의 國產 N₂ 가스(대성가스(주))를 사용하여, 光學的 特性과 電氣傳導도를 測定하기 위한 15 mm × 15 mm 크기의 Corning 7059 borosilicate glass와 赤外吸收 spectrum 을 觀察하기 위한 c-Si wafer(1~10Ω·cm, N type, <111>)에 成長하였다. 成長條件은 SiH₄/N₂ 流量比, RF power 및 基板溫度를 각각 0.01~0.1, 0.1W/cm²~0.8W/cm², 100°C-400°C의 범위에서 變化시켰으며, 熱的 安定性을 檢討하기 위하여 a-SiNx:H 薄膜을 질소분위기에서 30 分間 400°C-800°C의 溫度範圍에서 annealing 한 후 SEM(AKASHI, DS-130)과 IR spectrophotometer 로써 構造와 組成變化를 觀察하였다. 基板의 洗滌方法과 薄膜成長裝置 및 電氣傳導度, optical gap의 測定은 既發表된 論文⁹⁾과 同一한 裝置 및 方法을 適用하였다.

한편 薄膜의 特性中 두께와 굴절율은 ellipsometer(Applied Materials Inc., AME-500)

로써 測定하였으며, 赤外吸收 spectra는 IR spectrophotometer(Perkin Elmer, 283B)를 사용하여 2.5μm-50μm(4000cm⁻¹~200cm⁻¹)의 領域에서 투과율을 測定하였다. 膜中의 結合 水素 및 질소의 定量的 分析은, 이러한 赤外吸收 spectra로부터 吸收係數의 積分強度를 이용하여 산출하였다. 즉 結合水素의 含有量은 C.J. Fang¹⁰⁾ 등에 의해 實驗的으로 제시된

$$N_H = A \int \alpha(\omega) / \omega \, d\omega \dots \dots \dots (1)$$

인 關係式과, Si-H stretching mode인 경우 實驗結果로서의 關聯常數인

$$A_s = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^2 \dots \dots \dots (2)$$

를 適用하여 산출할 수 있다. 그러므로 赤外吸收 領域에서 비슷한 값을 가지는 a-Si:H와 c-Si의 굴절율을 同一하다고 가정하면, 식(1)의 赤外吸收係數 α(ω)는

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-\alpha d}} \dots \dots \dots (3)$$

로 표시되며, 여기에서 R은 空氣와 a-Si:H 界面의 반사율, d는 薄膜 두께이므로 α=0일 때 T=T₀에서 식(3)의 R을 消去하고 基板으로 사용된 c-Si wafer의 투과율 T₀=0.54와, 測定된 투과율 T를 사용하여

$$T = \frac{4T_0^2 e^{-\alpha d}}{(1+T_0)^2 - (1-T_0)^2 e^{-2\alpha d}} \dots \dots (4)$$

로 解로써 구할수 있다.¹¹⁾

또한 赤外吸收 spectra에서의 질소의 定量分析은 吸收 band에서의 重疊된 peak때문에 널리 適用되지는 않으나, A.D. Yadav¹²⁾ 등이 實驗的으로 導出した

$$C_N = 9.2 \times 10^{18} \int \alpha(\omega) / \omega \, d\omega \dots \dots \dots (5)$$

의 關係式을 適用하여 동일한 方法으로 산출하였으며, 산출된 H 및 N의 含有量은 Si의 原子數 5 × 10²² cm⁻³에 대한 濃度比로써 나타내었다.

3. 成長條件이 薄膜特性에 미치는 影響

3.1. SiH₄/N₂ 流量比

PECVD a-SiN_x:H 薄膜은 plasma 狀態에서 의 복잡한 反應 process 에 의해 成長되므로, 成長條件, 薄膜成長裝置, 基板의 종류 및 表面狀態 등 實驗方法에 따라 特性이 민감하게 變化한다. 특히 成長條件中의 반응가스 (SiH₄/N₂) 流量比, RF power, 基板溫度 등은 radical의 生成 및 反應과 관련된 主要因子이므로 薄膜의 特性에 직접적인 影響을 미친다.

SiH₄/N₂ 流量比는, 反應가스중의 SiH₄ 濃度를 조절하여 薄膜內에 함유된 原子들의 組成比를 變化함으로써 薄膜의 物性を 變換시킬 수 있는 成長條件이며, Fig.1 은 0.01-1.0 범위의 SiH₄/N₂ 流量比에서 成長된 薄膜特性을 測定한 結果이다. 그림에서 나타난 바와 같이 薄膜의 成長速度는 流量比가 增加함에 따라 0.1 까지의 低濃度領域에서는 급격히 증가하였으며 그 이상의 高濃度領域에서는 완만한 증가현상을 나타내었다. 이러한 結果는 SiH₄ 가스의 低濃度領域에서 SiH₄-N₂¹³⁾ 및 SiH₄-N₂-Ar¹⁴⁾ 혼합 가스를 사용한 경우의 成長速度가 流量比에 指數函數적으로 증가하며, SiH₄-N₂-H₂¹⁵⁾의 高濃度領域에서는 成長速度가 거의 變化하지 않은 實驗結果와 일치한다. 그러므로 a-SiN_x:H 薄膜의 成長速度는 Ar, H₂ 등의 影響을 거의 받지 않으며, N₂ 도 成長速度에 나쁜 影響을 미치지 않을 것으로 推定된다. 한편 SiH₄/N₂ 流量比에 따른 굴절율의 變化는 2.12에서 3.14까지 현저하게 증가하였으며, 이러한 증가현상은 Si-H, N-H 및 Si-Si 結合의 굴절율이 각각 3.17, 1.76, 5.89 로써 薄膜의 굴절율을 결정하는 要因이므로¹⁶⁾, 薄膜內의 N/Si 組成比가 SiH₄/N₂ 流量比에 따라 감소하고 있음을 의미한다. 또한 薄膜의 赤外吸收 spectra는 2100cm⁻¹ 부근에서의 Si-H 結合과 840cm⁻¹ 부근에서의 Si-N 에 의한 광범위한 吸收 band 및 1100cm⁻¹ 부근의 Si

O 結合이 관측되었다. 이러한 吸收 band 는 流量比가 증가함에 따라 Si-H 結合은 증가하고 Si-N 는 감소하였으며, 吸收 peak 를 나타내는 波數는 Si-H의 경우 2140cm⁻¹에서, Si-N의 경우 850cm⁻¹에서 각각 낮은 波數領域으로 遷移되었다. 그러나 1100cm⁻¹의 吸收 band 는 거의 變化하지 않음으로서, Si-O 結合이 chamber 內壁에 부착된 水分 또는 酸素의 sputtering 現象에 의해 生成되었으며 SiH₄의 濃도가 증가함에 따라 消滅된 實驗結果¹³⁾와는 달리 N₂ 가스중의 不純物에 起因된 것으로 推定된다. 赤外吸收 spectra 로 부터 산출된 薄膜中의 水素濃度는 8.4 at.%에서 37.0 at.%까지 증가하였으며, N/Si 組成比는 1.14에서 0.30 으로 減少함으로서 流量比에 따른 赤外吸收 spectra의 變化 推移와 일치하였다. 또한 optical gap(E₀) 및 常溫에서의 電氣傳導度(σ_d)는, SiH₄/N₂ 流量比가 증가함에 따라 각각 감소 및 증가현상을 나타내었다. optical gap의 變化는 SiH₄/N₂ 流量比가 0.01-0.1의 낮은 범위에서는 2.75eV에서 2.06 eV로 급격히 減少하였으나, 그 이후에는 서서히 감소하여 a-Si:H의 optical gap인 1.7eV - 1.8eV까지 接近하였다. 그러나 SiH₄/N₂ 流量比가 증가함에 따라 水素濃도가 증가하였음에도 불구하고 optical gap이 감소한 實驗結果는, 水素가 optical gap의 증가에 기여한다는 a-Si:H 薄膜에서의 解析¹⁷⁾과는 矛盾된다. 따라서 a-SiN_x:H 薄膜의 경우에는 N/Si 組成比가 optical gap에 보다 큰 影響을 미칠 것으로 推定되며 이러한 推定은 薄膜內의 N原子 含有量이 增加함에 따라 薄膜自體의 物성이 optical gap 이 높은 絶緣物로 變換되었음을 意味한다. 한편 常溫에서 測定된 電氣傳導度の 變化는 SiH₄/N₂ 流量比가 0.01~0.5의 範圍에서는 10⁻¹²(Ω·cm)⁻¹에서 10⁻⁸(Ω·cm)⁻¹까지 急激히 增加하였으나

0.5~1.0의 範圍에서는 거의 變化하지 않았다. 이러한 變化 趨勢는 流量比가 낮은 경우에는 N/Si 組成比가 높은 絶緣性 薄膜이므로 電氣傳導度가 낮으며 N/Si 組成比가 1.1~0.4의 範圍는 薄膜의 物性이 絶緣性和 半導體의 過渡領域으로서 電氣傳導度的 變化도 急激히 增加한 것으로 判斷된다.¹⁸⁾ 또한 N/Si 組成比가 0.4 以下에서는 半導體 材料로서의 安定된 電氣傳導도를 나타낼 것으로 기대된다. 그러나 SiH₄/N₂ 流量比가 10 以上の 領域, 즉 微量의 N이 doping된 a-Si:H 薄膜에서 나타나는 特異한 電氣傳導度的 變化現象¹⁹⁾은 0.01-1.0의 SiH₄/N₂ 流量比 범위에서는 觀측되지 않았다.

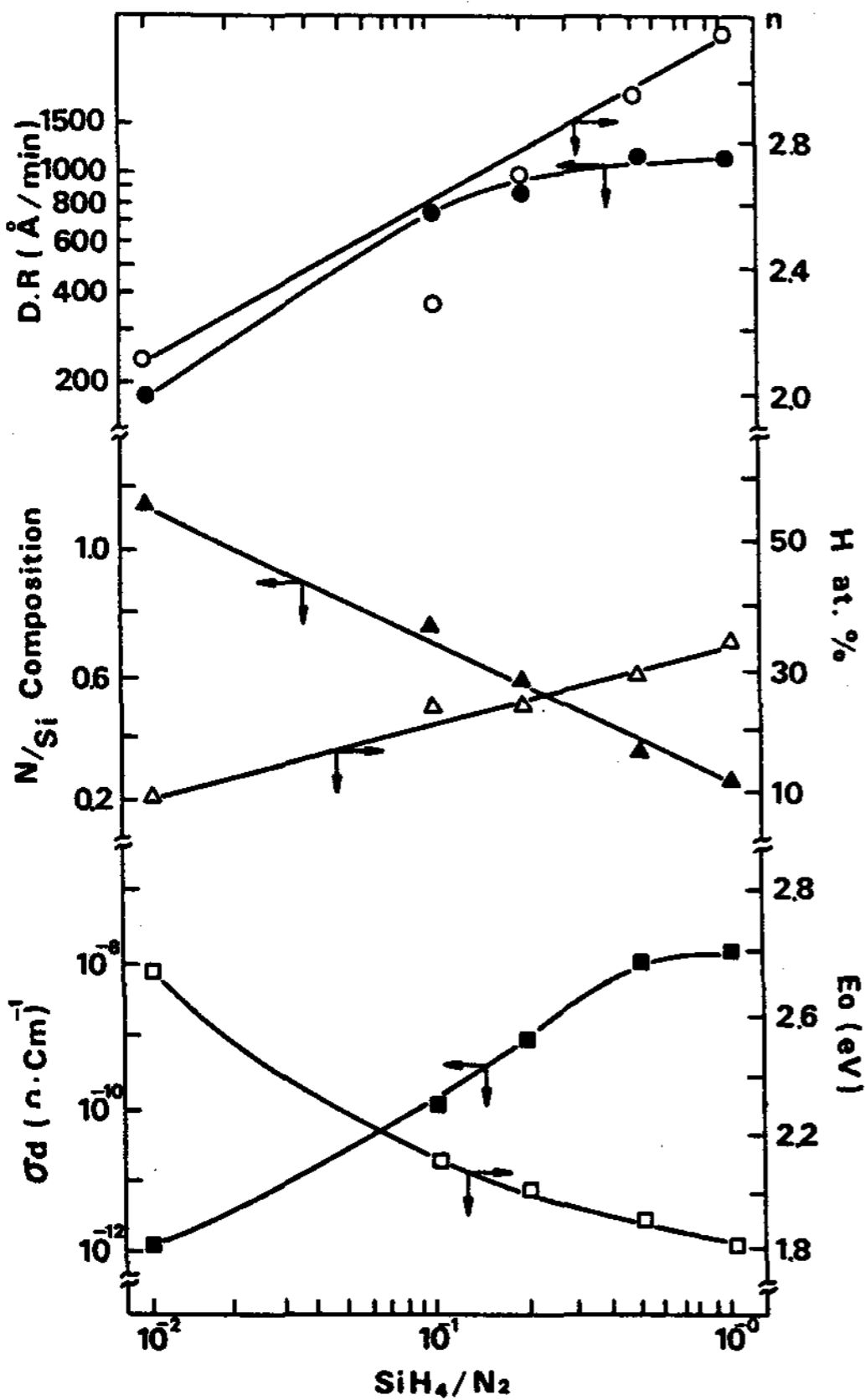


Fig. 1. Effect of SiH₄/N₂ volume ratio on properties of a-SiNx:H films

3.2. RF power

薄膜成長의 基本過程인 radical의 生成에 직접 觀여하는 RF power가 薄膜의 特性에 미치는 影響을 觀찰하기 위하여 SiH₄/N₂ 流量比, 基板溫度를 각각 0.5, 300°C로 일정하게 유지하고, RF power만을 0.1W/cm²-0.8W/cm² 범위로 變化시키면서 薄膜을 成長하였다. RF power에 따른 特性變化는 Fig. 2에 나타난 바와같이, RF power가 증가함에 따라 成長速度는 1050Å/min에서 1500Å/min까지 증가한 反面 굴절율은 3.05에서 2.52로 감소하였다. 이러한 結果는 RF power가 증가할수록 SiH₄ 및 N₂의 分解量이 증가¹⁶⁾하여 radical의 濃度を 높힘으로써 成長速度가 증가한 것으로 推定되며, 薄膜의 成長速度가 SiH₄/N₂ 流量比 뿐만 아니라 RF power에도 강하게 依存함을 意味한다. 즉 Fig. 1에서 SiH₄의 高濃度領域에서는 成長速度가 거의 變化하지 않았으나, SiH₄/N₂ 流量比가 0.5인 高濃度領域에서도 Fig. 2에서와 같이 RF power가 증가함에 따라 成長速度가 증가하였다. 이러한 結果는 流量이 일정한 경우에는 成長速度를 결정하는 반응가스의 殘餘濃度, 電子濃度 및 殘留時間은 RF power와 chamber內的 壓力에 依存하나, chamber內的 壓力이 일정한 경우에는 成長速度가 RF power에만 依存하기 때문²⁰⁾이다. 한편 굴절율의 減少現象은 RF power가 증가할수록 N의 濃도가 증가하고 相對적으로 Si의 濃도는 감소하여 N/Si 組成比가 증가하기 때문이다. 즉 N-N와 Si-H의 結合이 각각 225Kcal/mole, 76Kcal/mole의 서로 다른 結合에너지¹⁸⁾를 가지므로 RF power가 낮은 領域에서는 Si의 含有量이 증가하고, RF power가 높은 領域에서는 N의 含

有量이 증가함으로써 薄膜의 組成비가 變化하며, 이에 따른 薄膜의 物性도 絶緣性이 증가할 것으로 推定된다. 赤外吸收 spectra에서 산출된 薄膜内の 水素含有量 및 N/Si 組成비는 RF power가 증가함에 따라 水素濃度は 29 at.%에서 25 at.%로 약간 감소하였으며 N/Si 組成비는 증가하였다. 그러나 水素의 含有量은 RF power의 增加에 따라 거의 變化하지 않는다는 從來의 實驗結果²¹⁾에 비해 약간의 減少現像을 나타낸 原因은, SiH₄-NH₃ 混合가스의 境遇, 水素는 Si-H 및 N-H 結合狀態로 薄膜内に 存在하며 이러한 結合들은 RF power 增加에 따라 Si-H는 減少하나 N radical의 增加에 의해 N-H는 增加함으로써 全體的인 水素含有量은 거의 變化하지 않으나, SiH₄-N₂ 混合가스의 경우에는 大部分의 水素가 Si-H 結合으로 内在하고 있기 때문인 것으로 推定된다. 한편 optical gap과 電氣傳導度の 變化는 RF power가 增加함에 따라 optical gap은 1.98eV에서 2.75 eV까지 增加하였으나 常溫에서의 電氣傳導도는 10⁻⁸(Ω·cm)⁻¹에서 약 10⁻¹¹(Ω·cm)⁻¹까지 減少하였다. 薄膜内の 水素含有量이 약간 減少하였음에도 불구하고 optical gap이 增加한 原因은 a-Si:H 薄膜에서 RF power에 따라 成長速度가 增加하고 또한 水素含有量도 增加함으로써 optical gap이 增加한다는 實驗結果의 解析²²⁾과는 달리 a-SiN_x:H 薄膜의 optical gap은 水素含有量에 支配되지 않으며 오히려 N/Si 組成비의 變化에 의해 絶緣物에 가까워질수록 增加한 것으로 解析된다. RF power가 增加함에 따라 電氣傳導도가 減少한 測定結果도 이와같은 N/Si 組成비의 變化에 起因된 것으로 說明될 수

있으나 0.8W/cm²의 RF power에서 比抵抗의 peak 現象을 觀測²³⁾하거나 높은 RF power 領域에서 10¹⁴Ω·cm 이상의 比抵抗을 얻음으로써 絶緣膜의 最適條件을 導出した 實驗結果²⁴⁾는 確認되지 않았다. 다만 RF power에 따른 特性變化의 推移가 SiH₄-N₂ 이외의 混合가스 또는 서로 다른 carrier 가스 種類에서도 거의 類似한 實驗値를 나타냄으로써 0.8W/cm² 以下の 낮은 RF power 領域에서는 薄膜의 電氣的인 特性이 RF power에 크게 依存함을 알 수 있다. 이러한 解析은 RF power에 따른 電氣傳導度の 變化가 N/Si 組成비의 變化에 起因된 것을 意味하나 Fig.1에서 나타낸 SiH₄/N₂ 流量比와 電氣傳導度の 相關曲線에서 推定할 수 있는 電氣傳導도와 N/Si 組成비에서도 成長條件에 따라 成長速度가

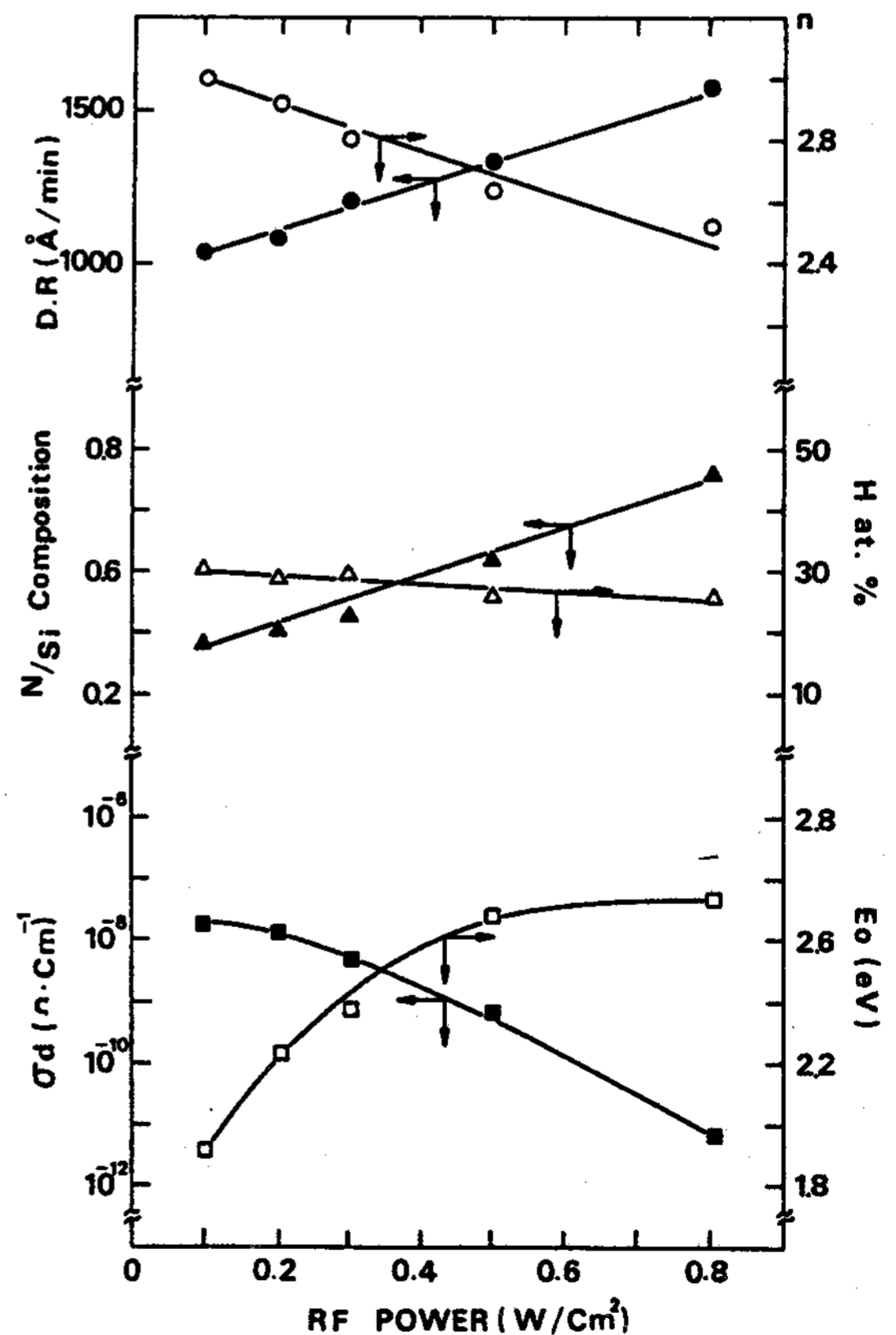


Fig. 2. Effect of RF power on properties of a-SiN_x:H films

增加하면 薄膜構造上的 非同質性이 增加하여 局在準位密度가 增加하기 때문에 RF power가 增加할수록 電氣的 特性이 劣化²⁵⁾²⁶⁾함을 意味한다
 이상과 같은 檢討에서 成長條件으로서의 RF power가 가장 큰 役割은 N radical의 增加에 따른 薄膜內的 N/Si 組成比의 變化이며 이러한 結果는 N/Si 組成比가 SiH₄/N₂ 流量比뿐만 아니라 RF power에 의해서도 크게 支配되므로 a-Si에 近接한 特性을 가진 a-SiNx:H 薄膜을 얻기 위해서는 可能한 限 낮은 RF power의 成長條件이 바람직하다고 判斷된다.

3.3. 基板溫度의 影響

成長條件으로서의 基板溫度가 薄膜의 構造와 組成變化에 關與함으로써 薄膜의 特性變化에 미치는 影響을 觀測하기 위하여 SiH₄/N₂ 流量比 및 RF power를 각각 0.5, 0.1W/cm²로 一定하게 維持시키고, 基板溫度만을 100°C~400°C의 範

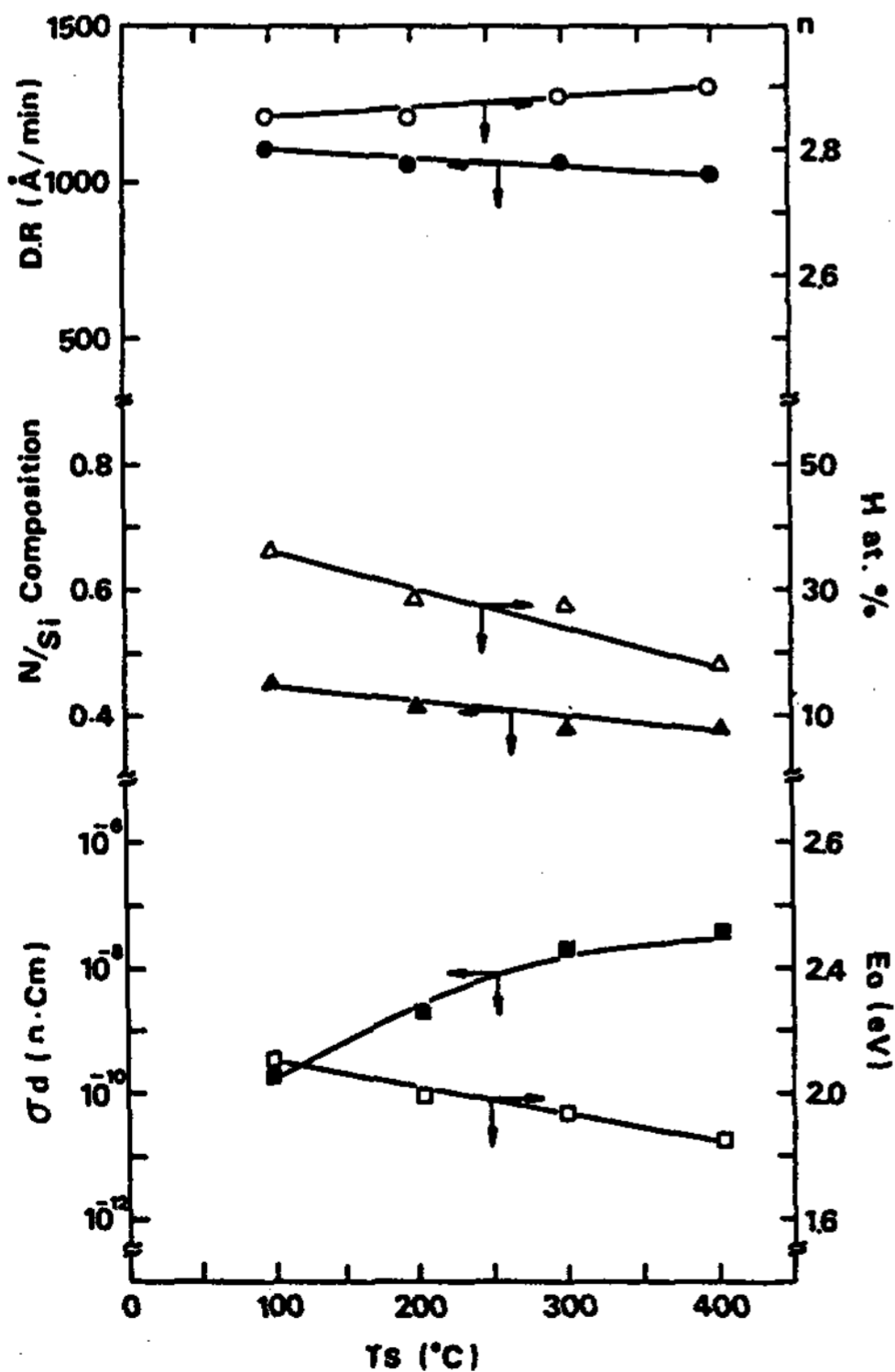


Fig. 3. Effect of substrate temperature on properties of a-SiNx:H films

圍로 變化시키면서 薄膜을 成長하여 그 特性을 測定하였다. SiH₄/N₂ 流量比와 RF power를 0.5와 0.1W/cm²으로 設定한 理由는 3.1 및 3.2의 實驗結果로부터 0.5~1.0의 流量比 및 0.1W/cm²의 낮은 RF power가 a-Si:H에 近接한 薄膜의 物性を 얻을 수 있을 것으로 判斷되었기 때문이다.

Fig.3은 基板溫度에 따른 薄膜의 特性變化를 나타낸 實驗結果이다. 成長速度와 屈折率은 基板溫度가 增加함에 따라 각각 微微한 減少 및 增加現象을 나타내었으나 거의 變하지 않았다. 이러한 成長速度의 變化는 plasma중의 radical 濃도가 낮은 領域에서는 成長速度가 熱的인 活性化過程에 影響을 받으며 基板溫度에 의해 支配되나 radical의 濃도가 增加할수록 反應過程에 支配되어 基板溫度의 影響을 거의 받지 않으므로 基板溫度가 增加하여도 成長速度는 거의 變化하지 않거나 微微한 減少現象을 나타내는 것으로 判斷된다. 한편 基板溫度 增加에 따른 赤外吸收 spectra의 變化는 2100cm⁻¹과 840cm⁻¹附近의 Si-H와 Si-N 結合의 吸收 band에서 나타난 peak值가 모두 減少하였으며 N/Si 組成比는 0.50에서 0.35까지의 微微한 減少現象을 나타내었다. 이러한 結果는 基板溫度가 增加함에 따라 結合力이 약한 水素는 結合으로부터 쉽게 再蒸發하여 薄膜內的 水素濃도가 減少하기 때문이며 基板溫度에 따른 水素濃도의 變化가 SiH₄-N₂ 混合가스보다 SiH₄-NH₃ 混合가스가 더 높은 實驗結果²⁷⁾와 同一한 現象이다. 이에 반해 強한 結合力의 Si-N을 形成하는 Si와 N은 基板溫度에 거의 影響을 받지 않으나 基板溫度의 增加에 따라 Si가 약간 增加하기 때문에 N/Si 組成比는 相對적으로 약간 減少하며²¹⁾ N/Si 組成比의 減少는 屈折率의 微微한 增加現象을 招來한다. 一般적으로 250°C 以下の 낮은 基板溫度에서는 chamber 內壁에 吸着된 水分이

plasma에 의해 離脫함으로써 薄膜內에 多量の 酸素가 存在하며 이러한 酸素는 基板溫度를 250 °C以上으로 增加시킬 경우 薄膜成長 以前에 消滅¹⁴⁾되나 300°C 以上の 基板溫度에서 成長된 薄膜의 경우에도 1100cm⁻¹ 附近에서 Si-O 結合이 觀測됨으로써 酸素汚染에 關한 問題點은 解消되지 않았다.

한편 optical gap와 電氣傳導度의 變化는 基板溫度가 增加함에 따라 optical gap이 2.3 eV에서 1.87eV까지 약간 減少한 반면 電氣傳導度는 10⁻¹⁰(Ω·cm)⁻¹에서 10⁻⁷(Ω·cm)⁻¹까지 增加하였으며 이러한 現象은 薄膜의 組成變化 및 높은 基板溫度의 경우 基板表面에서의 元素또는 이온의 再配列에 起因된 薄膜內의 缺陷과 局在準位密度의 減少에 따라 carrier mobility가 增加하기 때문인 것으로 判斷된다.

이러한 薄膜特性의 基板溫度 依存性은 a-Si:H 薄膜이 약 300°C에서 最小狀態密度²⁸⁾와 最大光電特性²⁹⁾을 나타내며 그 以上の 基板溫度에서는 Si dangling bond를 補償하기에는 不充分的 水素濃度 때문에 電氣的 特性이 떨어지는데 反해 a-SiN_x:H 薄膜의 경우에는 400°C의 높은 基板溫度에서도 特性劣化를 나타내지 않음으로서 N이 Si dangling bond의 terminator 役割을 하기 때문인 것으로 推定된다. 따라서 適切한 成長條件으로서의 基板溫度는 300°C~400°C의 高溫이 바람직하며 N/Si 減少에 따른 Si-rich 薄膜을 期待할 수 있을 것으로 判斷된다.

4. 熱的 安定性的 考察

薄膜成長 以後의 熱處理에 대한 特性의 熱的 安定性은 薄膜을 素子の 基本材料로써 應用하기 위한 要求特性이므로 一定條件下에서 成長된 薄膜의 特性은 後續工程 또는 使用條件으로서의 高溫 霧圍氣에서도 變化되지 않아야 한다. 따라서 薄膜의 熱的 安定性을 評價하고 處理可能한 溫度의 限界值를 設定하기 위하여 annealing eff-

ect, 即 熱處理에 의한 薄膜의 構造 및 組成變化와 이에 隨伴되는 特性變化를 觀測하였다. 試料는 SiH₄/N₂ 流量比, RF power 및 基板溫度가 각각 0.2, 0.1w/cm², 300°C에서 成長된 a-SiN_x:H 薄膜을 400°C~800°C 溫度範圍의 窒素 霧圍氣에서 100°C 간격으로 30分間 熱處理하

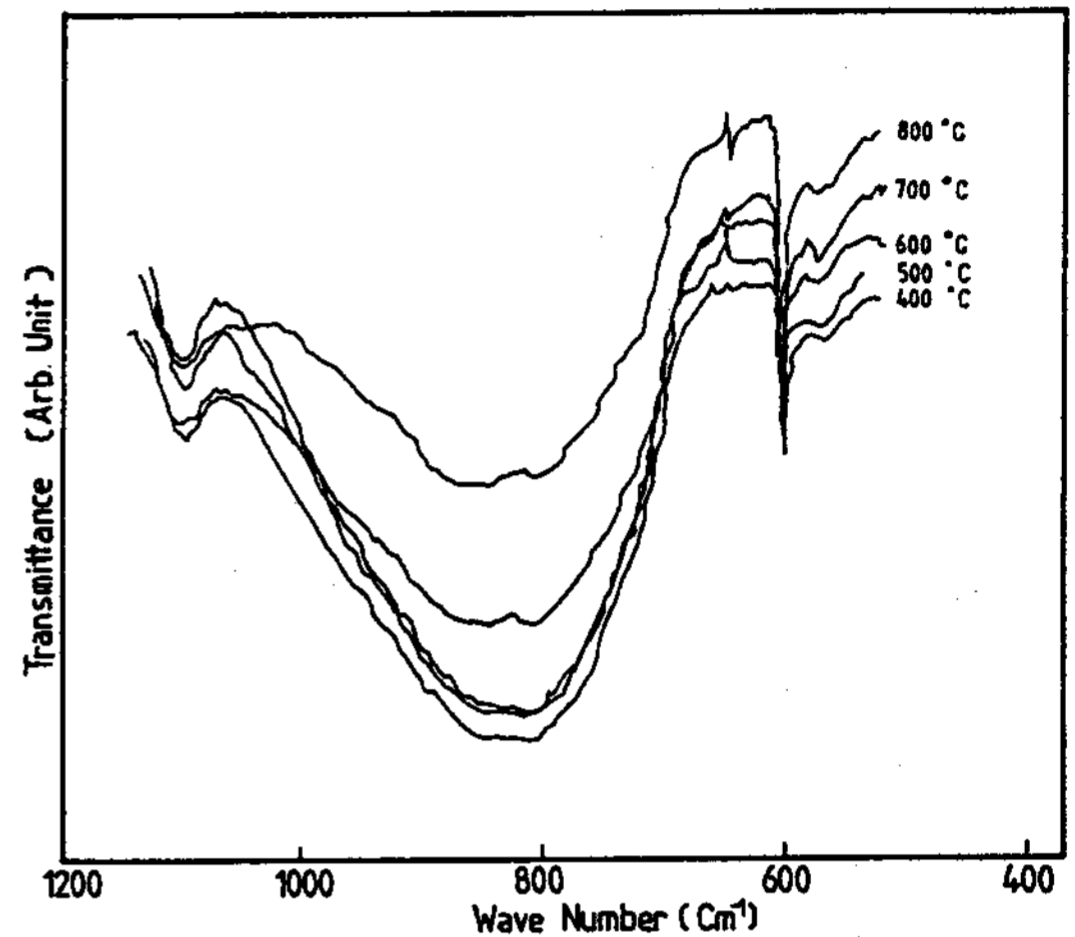


Fig. 4. Infrared spectra after annealing treatment

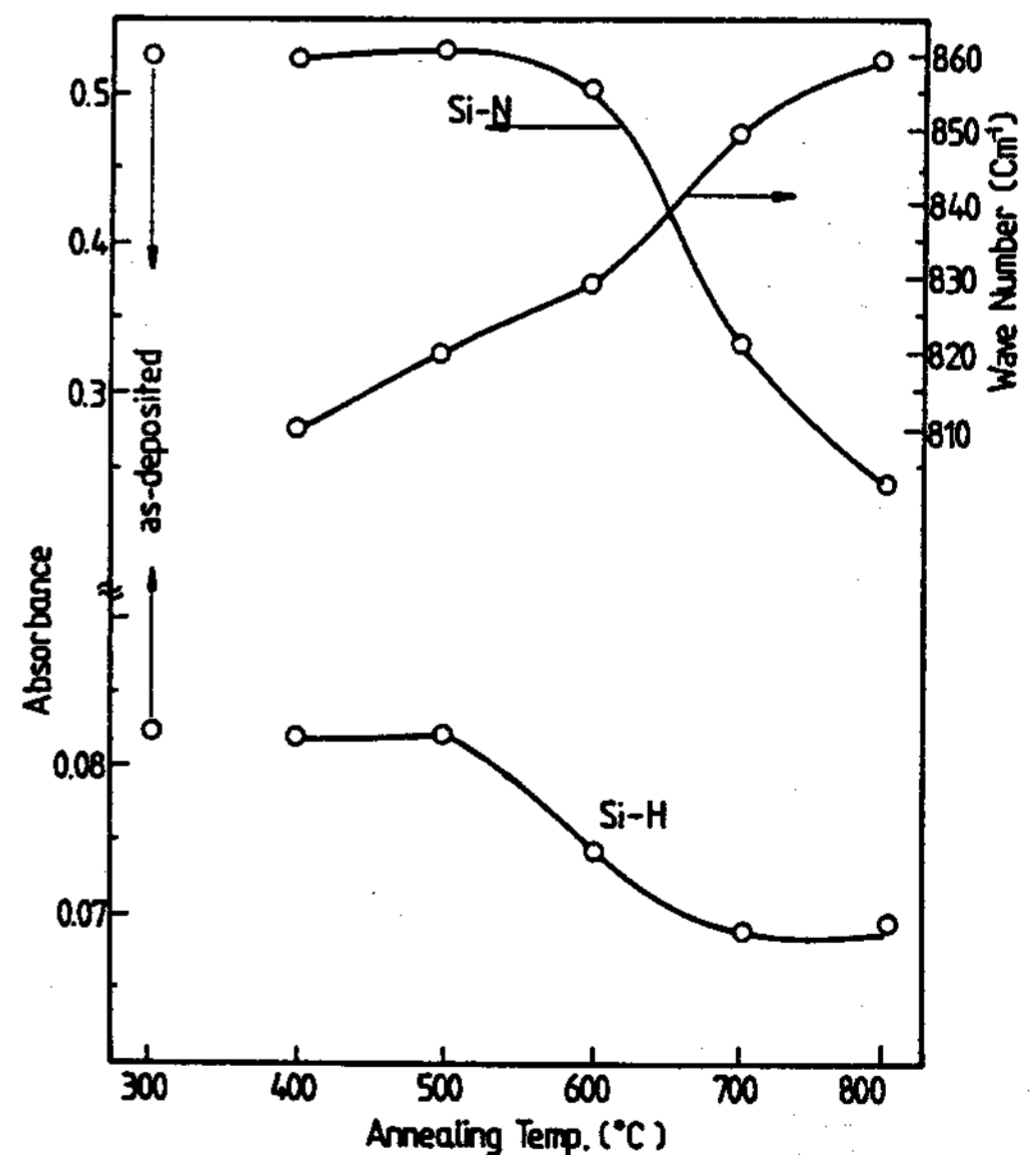


Fig. 5. Effect of annealing on the absorbance and the position of the main absorption peak in IR absorption spectra

였다. annealing 後에 測定된 赤外吸收 spectra는 annealing temperature가 500°C에 이를

때까지 거의 變化를 나타내지 않았으며 그 以上의 高溫에서는 2100cm⁻¹와 840cm⁻¹ 附近에서의 Si-H 및 Si-N結合에 대한 吸收 peak가 變化하였다. Fig. 4는 840cm⁻¹ 부근에서의 Si-N結合의 吸收 peak가 600°C 以上の 高溫에서부터 急激히 減少하고 있음을 나타내고 있다. 赤外 吸收 spectra에서의 이러한 吸收 band 變化는 吸收 peak 值로 부터 算出한 Fig. 5의 absor- bance³⁰⁾에서 보다 明確히 알 수 있는 바와 같이 Si-N結合이 600°C 까지 變化하지 않으나 그 以上の annealing temperature에서는 減少하는데 비해 Si-H結合은 600°C 부터 減少되었다. 이와같은 Si-H結合의 減少現象은 annealing temperature가 增加함에 따라 600°C 부터 Si-H結合이 分解되어 結合中の 水素가 放出되는 것을 意味하나 350°C에서 부터 薄膜内の 水素가 離脫함으로써 2090cm⁻¹에서의 SiH₂가 急速히 減少하는 a-Si:H¹⁾ 보다는 a-SiN_x:H 薄膜이 熱的으로 安定되어 있음을 나타내고 있다. 또한 SiH₄-N₂ 混合가스에서 成長된 薄膜뿐만 아니라 SiH₄-NH₃ 混合가스에서 成長된 薄膜의 경우에도 Si-H結合이 600°C 까지 거의 分解되지 않음³¹⁾으로서 이러한 熱的 安定성은 a-Si-N_x:H 薄膜의 共通된 長點이며 薄膜中の N의 役割에 起因된 것으로 推定된다. 또한 Fig. 5에서 Si-N結合의 吸收 peak 值를 나타낸 波數領

域이 annealing temperature가 增加할수록 810 cm⁻¹에서 860cm⁻¹의 높은 波數領域으로 遷移되어 β-SiN結晶의 main peak인 935 cm⁻¹에 近接함으로써 薄膜構造가 緻密化³²⁾되는 變化를 推測케 한다. Fig. 6은 annealing 後의 同一 試料에 대한 電子顯微鏡 사진으로서 annealing temperature가 500°C까지는 變化를 나타내지 않았으나 600°C부터 薄膜表面에 円形狀의 異常 部位가 形成되었으며 annealing temperature가 增加할수록 直徑이 50μm에서 150μm 까지 增加하였다. Fig. 7은 700°C 以上 annealing 할 경우 異常部位에 대하여 Y-modulation key 를 사용하여 撮影한 negative view로써 部分的인 龜裂 또는 剝離現象을 나타내었으며 Fig. 8의 SEM WDX分析結果 異常部位는 N 및 O의 濃度가 顯著하게 增加하였으나 剝離部分은 matrix와 거의 同一한 組成을 나타내었다. 이러한 測定分析結果로 부터 a-SiN_x:H 薄膜은 500°C까지 組成 및 構造의 安定성을 나타내고 있으나 600°C 以上の 高溫에서는 薄膜matrix中の 結合이 分解되어 N濃度가 보다 높은 또다른 SiN_x系 化合物을 薄膜表面의 突出部位로써 形成하며 annealing temperature가 보다 增加하면 突出部位는 thermal stress에 의해 龜裂 또는 剝離되어 薄膜表面으로부터 離脫될 것으로 推定된다.

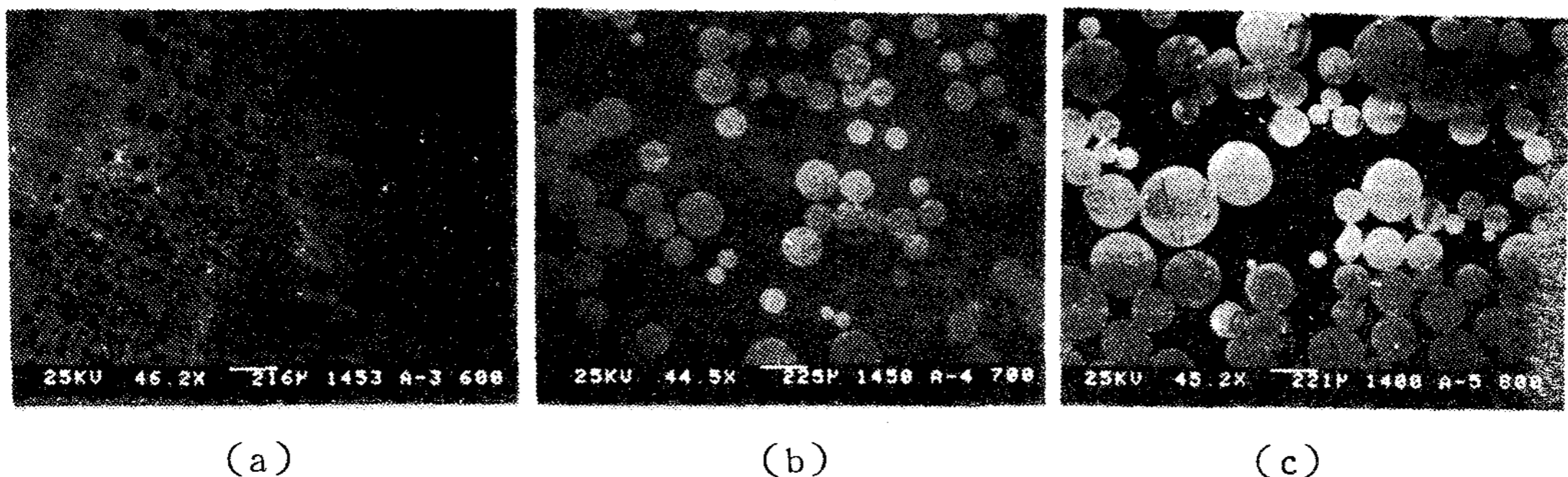


Fig. 6. Scanning Electron Micrographs of Films Annealed at: (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C

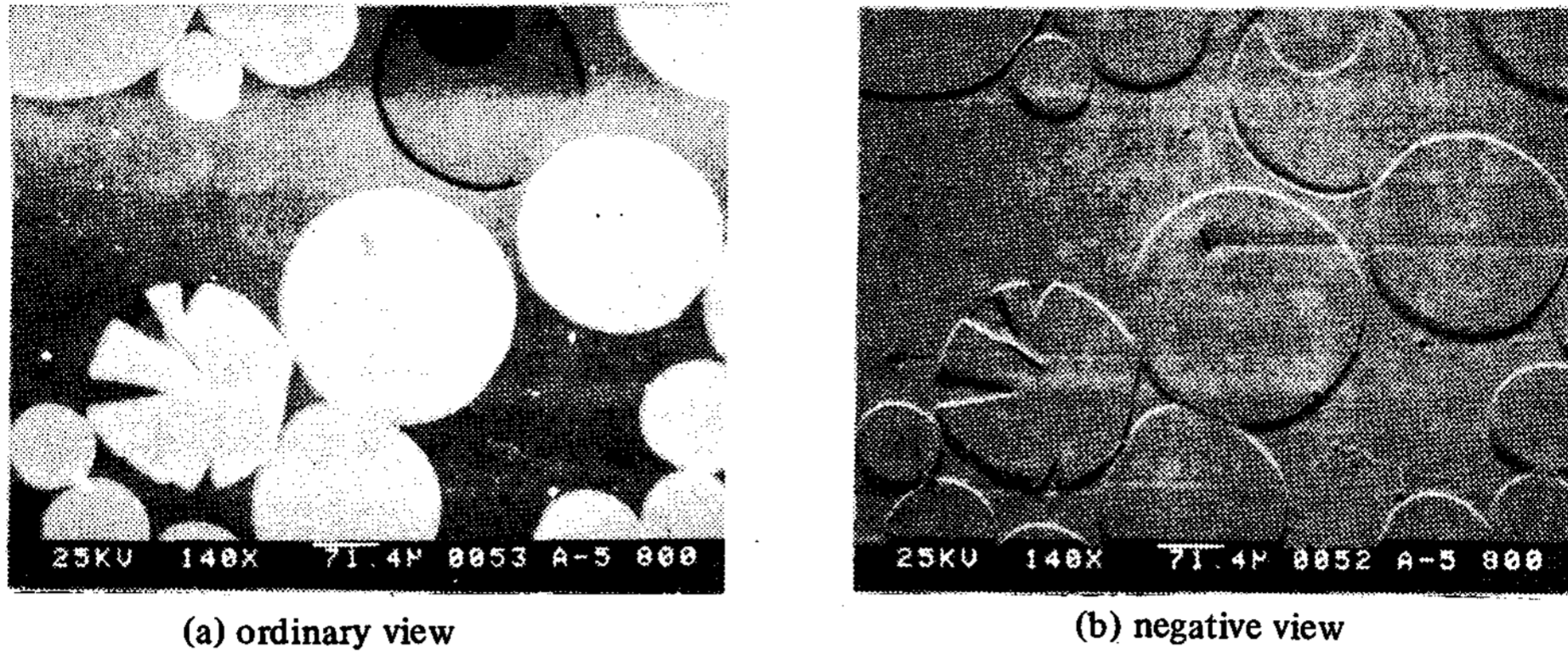


Fig. 7. Scanning Electron Micrographs of Films Annealed at 800°C

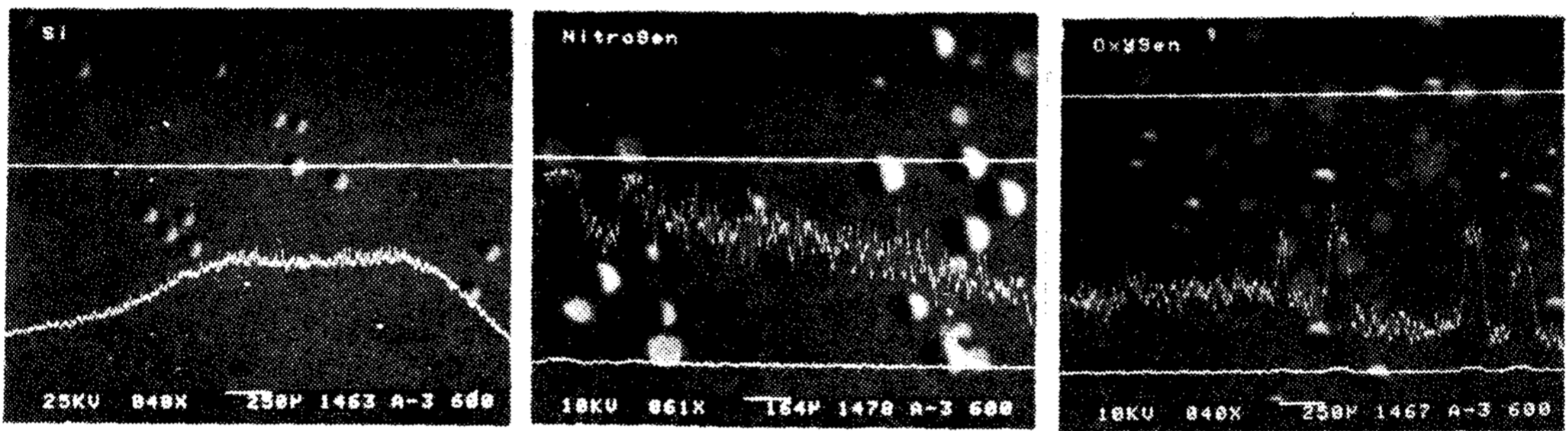


Fig. 8. SEM WDX Micrographs of films annealed at 600°C

5. 最適成長條件의 導出

太陽電池 材料로서 a-SiN_x:H 薄膜의 應用可能性을 檢討하기 위해서는 材料의 物性이 太陽電池의 效率에 미치는 影響을 명확히 파악해야하나, 太陽電池의 效率은 材料의 物性뿐만 아니라 接合의 形成方法 및 構造, 太陽電池의 形態에 의해 결정되며, 특히 a-Si 太陽電池의 경우에는 材料와 素子의 복잡하고 不分明한 機構때문에 相關性을 一義的으로 규정할 수 없다. 따라서 太陽電池 材料의 간접적인 評價를 위하여 薄膜特性의 測定結果를 太陽電池 材料의 要求特性과 比較하였으며, 이러한 分析結果로 부터 理想的인 a-Si:H 薄膜의 特性에 近接할 수 있는 a-SiN_x:H 薄膜의 最適成長條件을 導出코자 하였다.

(Table 1.)

Properties of a - Si:H and a - SiN_x:H films

PROPERTIES	a-Si:H	a-SiN _x :H
Deposition rate*	20-30 Å/s	3-25 Å/s
Refractive index	3.43	2.12 - 3.14
N/Si composition**	0.02	0.30 - 1.14
H Concentration	18.0 at. %	8.4 - 37.0 at. %
Optical gap	1.7-1.8 eV	1.80 - 2.75 eV
Dark conductivity	3x10 ⁻⁹ Ω ⁻¹ .cm ⁻¹	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹² Ω ⁻¹ .cm ⁻¹

* Target Value of Sunshine Project in Japan.

** Calculated Value from Experimental Correlation (eq. 6)

<Table 1>은 實驗結果에서 얻어진 a-SiN_x:H 薄膜의 特性範圍와 太陽電池 材料로서 요구되는 a-Si:H 薄膜의 特性을 對比시킨 것이며, 여기에서 成長速度는 a-Si 太陽電池用 薄膜의 高速成長에 관한 研究課題³³⁾의 目標値를 인용하였고,

N/Si 組成比는 굴절율과 N/Si 組成比의 상관관계를 나타낸 實驗式³⁴⁾인

$$n = -1.15 \frac{N}{Si} + 3.45 \dots \dots \dots (6)$$

에 굴절율 3.43을 대입하여 산출한 값이다.

이러한 薄膜의 特性比較에 나타난 바와 같이 a-SiN_x:H와 a-Si:H 薄膜의 特性은 대부분 그 범위를 같이하므로 a-SiN_x:H 薄膜의 特性이 a-Si:H 薄膜의 特性에 近接할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 最適成長條件을 Fig. 1 - Fig. 3에서 特性項目別로 추적하면, 成長速度的 경우 1000Å/min 이상의 高速成長을 위해서는 SiH₄/N₂ 流量比를 0.5 이상으로 높여야 하며, RF power를 증가시킬 경우 더 빠른 速度的 薄膜成長도 가능하다. 그러나 成長速度가 증가에 따른 電氣傳導度的 減少現象³⁵⁾ 및 RF power 증가 時의 이온 충돌에 起因된 效率의 減少現象³⁶⁾을 고려하여 높은 RF power의 條件은 바람직하지 못할 것으로 判斷된다. 한편 理想的인 굴절율이 3.43에 도달하기 위해서는 0.02의 아주 낮은 N/Si 組成比를 가져야 하므로 SiH₄-N₂ 혼합 가스에서 成長된 薄膜의 경우에는 不合理하나, 일반적으로 적용되는 a-Si:H의 굴절율인 3.1은 약 0.3의 N/Si 組成比로써 얻을 수 있으며, 0.5-1.0의 SiH₄/N₂ 流量比와 0.1W/cm²의 RF power 領域에서 가능하다. 또한 optical gap과 電氣傳導度的 경우에도 0.5-1.0의 SiH₄/N₂ 流量比와 0.1-0.2W/cm²의 RF power에서 a-Si:H에 近接한 特性을 얻을 수 있을 것으로 判斷된다. 그러므로 太陽電池로서 應用 可能的한 薄膜 成長條件의 範圍는 0.5-1.0의 SiH₄/N₂ 流量比와 0.1-0.2W/cm²의 RF power이며, 여기에서 材料의 低價化와 이온 충돌에 의한 特性劣化를 고려한다면 0.5의 SiH₄/N₂ 流量比와 0.1W/cm²의 RF power를 선택할 수 있다. 한편 實驗條件 範圍內的 基板溫度는 特性에 거의 影響을 미치지 않았으나, a-Si:H의 경우 低溫에

서 成長된 薄膜의 SEM 및 TEM 관찰결과 構造의 異方性 또는 不均一性的 원인인 two phase structure³⁷⁾가 관측되었으며, 이러한 問題點은 300°C의 基板溫度에서 낮은 RF power로 成長할 경우 消滅될 수 있다는 實驗結果³⁸⁾에 비추어 높은 基板溫度가 바람직할 것으로 判斷된다. 특히 a-SiN_x:H의 경우에는 a-Si:H 薄膜과는 달리 400°C까지의 높은 基板溫度와 500°C까지의 annealing temperature에서도 特性劣化를 나타내지 않았으므로, 오히려 高溫成長이 薄膜 成長中の 水分, 吸着가스 등에 의한 汚染防止를 기대할 수 있다. 따라서 0.5의 SiH₄/N₂ 流量比와 0.1W/cm²의 RF power 및 400°C의 基板溫度를 最適成長條件으로 提示할 수 있다.

6. 結 論

a-SiN_x:H 薄膜의 成長條件이 特性에 미치는 影響과 熱的 安定性を 考察하고 太陽電池 材料로서 應用 可能的한 最適成長條件을 導出하기 위하여, 成長條件中 SiH₄/N₂ 流量比, RF power 및 基板溫度를 變化시키면서 SiH₄-N₂ 혼합가스로 부터 PECVD에 의해 薄膜을 形成하고 特性을 測定, 分析하여 얻은 結論은 다음과 같다.

- 가) a-SiN_x:H 薄膜의 成長條件이 特性에 미치는 影響은,
- SiH₄/N₂ 流量比가 증가할 수록 成長速度, 굴절율, 水素濃度 및 電氣傳導度는 증가하였으며, N/Si 組成比와 optical gap은 감소하였다.
 - RF power의 증가에 따른 特性變化는 成長速度, N/Si 組成比 및 optical gap은 증가하였으나 굴절율과 電氣傳導度는 감소하였으며, 水素濃度는 거의 變化하지 않은 미미한 감소를 나타내었다.
 - 基板溫度의 증가에 따라 굴절율과 電氣傳導度는 약간 증가하였고 그외의 特性은 약간 감소하였으나, 特性에는 거의 影響을 미치지 않았다.

一薄膜의 이러한 特性變化는, SiH_4 의 分解反應에 의한 radical의 생성율이 SiH_4 濃度 및 RF power의 증가에 따라 증가함으로써 N/Si 組成비가 감소하여 薄膜의 物性を 變化시켰기 때문인 것으로 判斷되며, 어느 한 成長條件의 影響에 從屬되지 않는 特性 相互間의 複合的인 依存性を 나타내었다.

나) $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜은 500°C 의 annealing에서도 構造 및 組成上의 變化를 나타내지 않음으로써 종래의 a-Si:H 薄膜보다 우수한 熱的 安定성이 確認되었으며, 600°C 이상의 高溫 annealing에서는 薄膜 表面에 matrix보다 N의 濃도가 높은 突出 化合物의 生成 및 thermal stress에 의한 突出部位의 龜裂 또는 剝離現象이 관찰되었다.

다) $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜을 太陽電池 材料로써 應用하기 위하여, 實驗結果에서 얻어진 成長條件과 薄膜特性의 相關關係로 부터 0.5의 SiH_4/N_2 流量比와 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 의 RF power 그리고 400°C 의 基板溫度를 最適成長條件으로 提示하였다.

라) 이와 같은 成長條件에서 저렴하고 취급이 容易한 $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ 혼합가스를 사용하여 成長된 $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜은, a-Si:H 薄膜과 유사한 特性을 지닐 뿐만 아니라 보다 良好한 熱的 安定성을 나타내므로, 太陽電池 材料로서 그 應用範圍가 확대될 것으로 기대되며, 또한 同一 chamber 내에서 $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ 혼합가스를 사용하여 太陽電池의 材料, 接合 및 反射防止膜까지 연속적으로 形成할 수 있는 工程開發의 可能性도 기대된다.

REFERENCES

1. J.A. McMillan, E.M. Peterson: J. Appl. Phys., 50(1979) 5238
2. D.L. Staebler, C.R. Wronski: Appl. Lett., 31 (1977) 292
3. D.A. Anderson, G. Moddel, R.W. Collins, W. Paul: Solid State Comm., 31 (1979) 677
4. T.D. Moustakas: J. Elect. Mat., 8 (1979) 39
5. M. Hirose, M. Taniguchi, T. Nakashita, Y. Osaka, T. Suzuk, S. Hasegawa, T. Shimizu: J. Non-Cryst. Solids, 35/36 (1980) 297
6. N. Sol, D. Kaplan, D. Dieumegard, D. Dubreuil: J. Non-Cryst. Solids, 35/36 (1980) 291
7. W. Kern, R.S. Rosler: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977) 1042
8. P.W. Bohn, R.C. Manz: J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1981-1984.
9. 成英權, 宋鎮洙, 白佑鉉: 太陽에너지, 第5卷 1號, (1985) 35-40.
10. C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, G. Muller, S. Kalbitzer: J. Non-Cryst. Solids, 35/36 (1980) 255
11. M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo: Phys. Rev., B16(1977) 3556
12. A.D. Yadav, M.C. Joshi: Thin Solid Films, 59(1979) 313
13. N. Zhou, S. Fujita, A. Sasaki: J. Elect. Mat, 14 (1985) 55
14. H. Dun, P. Pan, F.R. White, R.W. Douse: J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1555
15. H. Watanabe, K. Katoh, M. Yasui: Jpn. J.A.P., 21 (1982) L341
16. A.R. Reinberg: J. Elect. Mat., 8(1979) 345
17. F.R. Jeffrey, H.R. Shanks, G.C. Danielson: J. Non-Cryst. Solids, 35/36 (1980) 261
18. H. Watanabe, K. Katoh, M. Yasui: Jpn. J.A.P., 23(1984) 1
19. T. Noguchi, S. Usui, A. Sawada, Y. Kanoh, M. Kikuchi: Jpn. J.A.P., 21(1982) L485
20. F.D. Egitto: J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1354
21. T. Yoshimi, H. Sakai, K. Tanaka: J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1853
22. J. Perrin, I. Solomon, B. Bourdon, J. Fontenille, E. Ligeon: Thin Solid Films, 62 (1979) 327
23. K. Katoh, M. Yasui, H. Watanabe: Jpn. J.A.P., 22(1983) L321
24. A.K. Sinha, T.E. Smith: J. Appl. Phys., 49 (1978) 2756
25. J.C. Knights: J. Non-Cryst. Solids, 35/36

- (1979) 159
26. F.J. Kampas: J. Appl. Phys., 53 (1982)
 27. R. Chow, W.A. Lanford, W. Ke-Ming, R.S. Rosler: J. Appl. Phys., 53(1982) 5630
 28. H. Fritzsche, C.C. Tsai, P. Persans: Solid State Technol. 15 (1978) 55
 29. R.A. Street, J.C. Knights, D.K. Biegelson: Phys. Rev., B18 (1978) 1880
 30. 吉見武夫: 應用物理, 49(1980) 197
 31. H.J. Stein, V.A. Wells, R.E. Hampy: J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1750
 32. C.C. Tsai, H. Fritzsche: Solar Energy Mat., 1(1979) 29
 33. 日本産業技術振興協會: 「サンシャイン計劃 研究開發 概況」(太陽エネルギー-I 光利用 技術) p121(1984)
 34. 咸英權, 宋鎮洙, 呂權: 電氣學會論文誌 35 (5), 1986(發刊豫定)
 35. B.A. Scott, J.A. Reiner, R.M. Plecenik, E.E. Simony, W. Ryter; Appl. Phys. Lett, 40 (1982) 973
 36. Y. Tawada, T. Yomaguchi, S. Nonomura, S. Hotta, H. Okamoto, Y. Hamakawa: Jpn. J.A.P. 20, Suppl. 2--2 (1981) 219
 37. H. Fritzsche: Solar Energy Mat., 3 (1980) 447
 38. A.J. Leadbetter: Solid State Comm., 33 (1980) 973