

## 수소화된 비정질 실리콘박막의 안정성향상에 관한 연구

이 재 희

경일대학교 표면물리연구실  
(1998년 8월 7일 접수)

### The improvement of the stability of hydrogenated amorphous silicon

Jae-Hee Lee

Surface Physics Lab., Kyungil University, Kyungsan, 712-701, Korea  
(Received August 7, 1998)

**요 약** - Ar기 처리를 하면서 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막을 제작하였다. 연속증착할때의 deposition rate는 1.9 Å/s 이었으며, Ar기 처리시간을 0.5분, 1분으로 증가시키면 2.8 Å/s, 3.3 Å/s 로 증가하였다. Ar기 처리시간이 2분, 3분일때는 3.3 Å/s 로 일정하였다. Ar기 처리시간을 증가시키면 광학적 밴드 갭과 박막내의 수소량이 증가하다가 약간 감소하는 경향을 보였다. Ar기 처리한 a-Si:H 박막도 Staebler-Wronski 효과를 보였으나, 연속증착된 a-Si:H 보다 광열화 현상이 많이 감소하였다. 1시간의 빛조사에 의하여 연속증착된 a-Si:H 박막의 경우, 상온에서의 전기전도도와 전기전도도 활성화에너지( $E_a$ )는 각각 1/25배, 0.09 eV 증가하였다. Ar기 처리를 한 경우, 상온에서의 전기전도도는 1/3배,  $E_a$ 는 0.03 eV 증가하였다. Ar기 처리를 함으로서 a-Si:H박막의 빛에 대한 안정성을 향상시킬 수 있었으며, 안정성향상에 관한 미시적 과정을 논의하였다.

**Abstract** - Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films are fabricated by Argon radical annealing (ArRA). The deposition rate of continuously deposited a-Si:H film is 1.9 Å/s. As ArRA time are increased to 0.5 and 1 minute, the deposition rate are increased to 2.8 Å/s and 3.3 Å/s. The deposition rate of a-Si:H films with 2 and 3 minutes ArRA time are 3.3 Å/s. As the ArRA time is increased, the optical band gap and the hydrogen contents in the a-Si:H films are increased and slightly decreased. The light-induced degradation of ArRA treated a-Si:H films are less than that of continuously deposited a-Si:H film. The dark conductivity and the conductivity activation energy ( $E_a$ ) of continuously deposited a-Si:H film are decreased to 1/25 in room temperature and increased to 0.09eV by 1 hour light soaking, respectively. The dark conductivity and  $E_a$  of ArRA treated a-Si:H film decreased to 1/3 in room temperature and increased to 0.03eV by 1 hour light soaking, respectively. We could improve the stability of a-Si:H films under the light soaking by ArRA technique and discussed the microscopic process of ArRA technique.

### 1. 서 론

수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)은 도핑이 가능해진 이후 태양전지, 광센서, 컬러센서, 이미지 스캐너, TFT-LCD의 스위칭 소자등 많은 분야에서 사용되고 있다. a-Si:H 재료의 장점은 대면적의 시료제작이 쉽고, 비교적 낮은 온도에서 제작이 가능함으로 여러 종류의 기판을 사용할 수 있으며, 에너지가 적게들고, 제작조건에 따라 전기적, 광학적 물성치를 조절할 수 있고, 가스를

조합할수 있으므로 연속적 증착이 가능하고, 제작공정이 비교적 간단함으로, 제작비용이 저렴하다는 점이다. 그러나 a-Si:H도 다른 비정질 재료와 같이 구조적인 무질서(disorder)와 결함(defects)을 가지고 있다. 격자 결함에 의한 금지대 상태 밀도는  $10^{15}$ - $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$   $\text{eV}^{-1}$  정도로 제작방법 (PECVD, ECRCVD, RPCVD, Sputtering), 증착조건 (기판온도, power, 반응실의 압력, 반응가스 유속)등에 따라 달라진다. 소자에 적용될 정도의 고품질 a-Si:H의 조건은 금지대 상태 밀도가 낮아야만 하며, 이

를 위한 방안이 여러가지로 연구되어 왔다. 수소를 첨가하여 a-Si:H내의 dangling bond(DB)에 수소가 결합하여 결합밀도를  $10^{15}/\text{cm}^3$  정도로 낮추었다. 그러나, 수소와 Si의 결합력이 약하여 외부의 빛이나 열에 의하여 쉽게 결합이 깨어진다. 특히 a-Si:H 태양전지의 경우, a-Si:H의 광열화현상으로 그 효율이 크게 감소된다[1, 2]. a-Si:H의 광열화현상을 감소시키기위한 여러 방안들이 제안되었다. 수소 희석방법[3, 4], 수소와 Si의 결합력을 높이기 위하여 시료제작중에 수소기처리하는 방법[5], 수소-Si결합보다 강한 불소-Si결합이나 염소-Si결합을 만드는 방법[6, 7] 등이 있다.

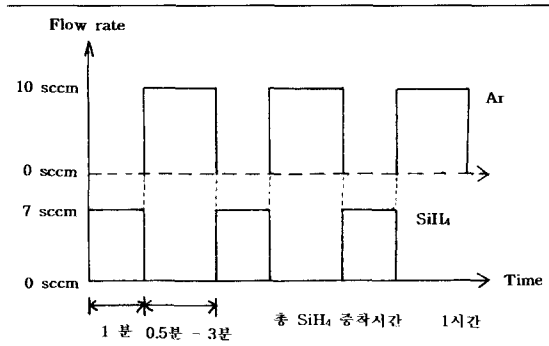
본 연구에서는 수소기처리 대신 Ar기 처리를 하여 a-Si:H시료를 제작하고, 빛에 관한 안정성의 향상에 관하여 논의하고자 한다.

### 2. 실험방법

a-Si:H 시료제작은 PECVD장비를 사용하였다[5]. 수소로 희석된 30%  $\text{SiH}_4$  가스를 사용하였으며, Ar기 처리를 하는 동안은 Ar가스만 반응실로 유입된다. Timer 2개, normally closed air-operated Bellows 밸브 6개, normally opened air-operated Bellows 밸브 1개, manually operated Bellows 밸브 1개 등을 조합하여 a-Si:H의 증착과 Ar기 처리가 주기적이며 자동적으로 되게 하였다. 증착시간은 1분으로 고정하였고, Ar기 처리시간은 0.5분, 1분, 2분,

**Table 1.** a-Si:H 박막의 증착조건 및 Ar기 처리조건

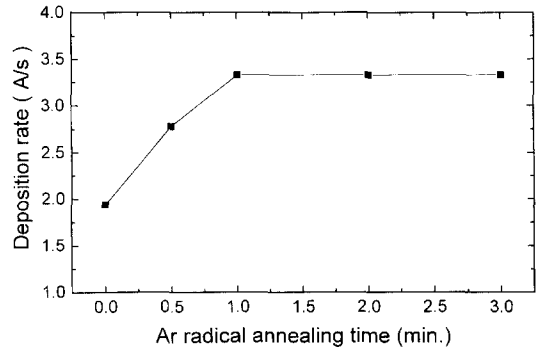
기판온도(T.)	280°C
전체압력(P.)	500 mTorr
RF Power	10W (127 mV/cm <sup>2</sup> )
Source gas	H <sub>2</sub> based 30% SiH <sub>4</sub>
전극간격	4 cm
Flow rate	SiH <sub>4</sub> 7 sccm Ar 10 sccm



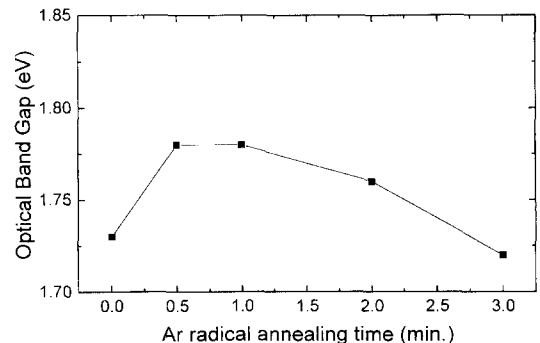
3분으로 변화시켰다. 자세한 증착조건은 Table 1에 정리하였다. 증착된 a-Si:H박막의 두께측정은 Ellipsometer와  $\alpha$ -step을 사용하였고, 광학적 밴드 갭을 구하기 위하여 광학적 투과도를 측정하였다. FT-IR, 전기전도도를 측정하였으며, light soaking을 위한 광원으로 100 mW/cm<sup>2</sup> W-Hg lamp를 사용하였다.

### 3. 결과 및 논의

Fig. 1은 연속증착된 a-Si:H 박막 및 Ar기 처리시간을 각각 0.5분, 1분, 2분, 3분으로 한 a-Si:H 박막의 deposition rate를 나타내고 있다. Ar기 처리시간이 1분 까지 길어지면 deposition rate가 증가하고 있는데, 이는 Ar기 처리시간에도 반응실에 남아있던  $\text{SiH}_4$  가스 때문에 일부 증착되고 있음을 알수 있다. Ar기 처리시간이 2분, 3분으로 증가하더라도 deposition rate는 일정하다. Ar기 처리시간이 길어지면 Ar기 처리에 의한 annealing



**Fig. 1.** Ar기 처리시간 변화에 따른 a-Si:H 박막의 deposition rate의 변화.



**Fig. 2.** Ar기 처리시간 변화에 따른 a-Si:H 박막의 광학적 밴드 갭 변화.

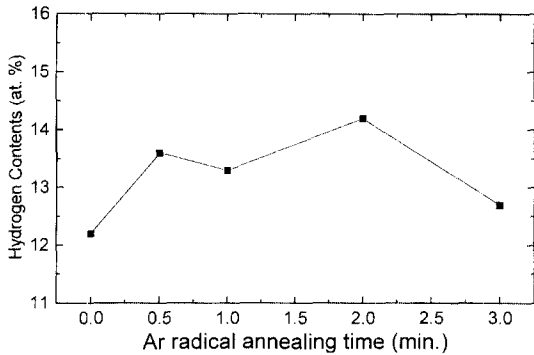


Fig. 3. Ar기 처리시간 변화에 따른 a-Si:H 박막내의 수소량 변화.

효과 때문에 deposition rate가 작아질것으로 예상하였으나 실험결과는 일정하였다. Ar기 처리시간동안에 반응실내에 잔류한 SiH<sub>4</sub> 가스의 증착효과와 Ar기 처리에 의한 annealing효과가 비슷하여 서로 상쇄되기 때문에 deposition rate가 일정하다고 생각된다. Fig. 2는 Ar기 처리시간변화에 대한 광학적 밴드 갭의 변화를 보여준다. 연속증착된 a-Si:H의 경우 광학적 밴드갭은 1.73eV이다. Ar기 처리를 하면 광학적 밴드 갭이 약간 증가한다. 그러나, Ar기 처리시간이 3분이 되면 광학적 밴드갭은 연속증착의 경우와 비슷하여진다. Fig. 3은 Ar기 처리시간변화에 대한 a-Si:H 박막내의 수소량의 변화를 나타낸다. Ar기 처리를 하면 연속증착된 a-Si:H 박막보다 박막내 수소량이 약간 증가한다. Ar기 처리는 잔류한 SiH<sub>4</sub>가스가 증착되는 동안에 Ar기체가 충분히 공급되는 상황이므로 Si:H 박막이 증착되는 동안에 Ar dilution과 같은효과를 내게됨으로 대체적으로 Si과 결합

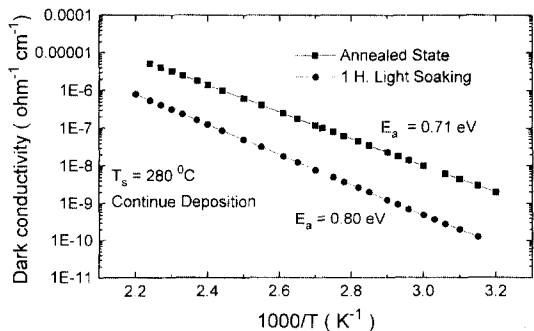


Fig. 4. 연속증착된 a-Si:H 박막의 암전기전도도의 온도의존성.

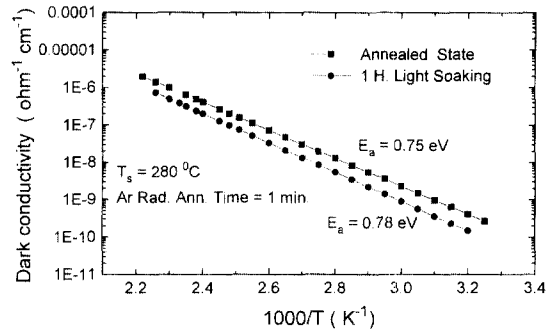


Fig. 5. Ar기 처리시간이 1분인 a-Si:H 박막의 암전기전도도의 온도의존성.

한 수소량은 증가한다. 흡수곡선의 peak가 2,000 cm<sup>-1</sup>, 2,090 cm<sup>-1</sup>인 곳의 흡수는 각각 Si-H, Si-H<sub>2</sub> 결합과 연관 있는 것으로 알려져 있으며, FT-IR결과를 분석해 본 결과 Ar기 처리에 의한 수소량의 증가는 Si-H보다 Si-H<sub>2</sub>의 증가때문이다. Ar기 처리시간이 3분인 경우는 Si-H 결합이 많이 감소하였다. Fig. 4는 연속증착된 a-Si:H 박막을 상온에서 200°C까지 온도를 변화시키며 암전기전도도를 측정 한 결과이며, 연속증착된 a-Si:H박막의 광열화 현상을 잘 보여주고 있다. Annealed상태의 전기전도도 활성화 에너지(E<sub>a</sub>)는 0.71 eV이다. 1시간 light soaking을 하면 E<sub>a</sub>는 0.80eV로 증가하며 암전기전도도는 감소한다. Light soaking에 의하여 상온에서 암전기전도도는 1/25배로 감소한다. Fig. 5는 Ar기 처리시간이 1분인 a-Si:H 박막의 암전기전도도를 측정 한 결과이다. Annealed상태의 E<sub>a</sub>는 0.75 eV으로, 연속증착된 a-Si:H 박막보다 0.04 eV정도 증가하였다. Ar기 처리된 a-Si:H 박막을 1시간 light soaking을 하면 E<sub>a</sub>는 0.78 eV이고 암전기전도도는 약간 감소한다. Light soaking에 의하여 상온에서 암전기전도도는 1/3배로 감소한다. 연속증착된 a-Si:H 박막에 비하여 Ar기 처리한 a-Si:H 박막이 빛에 의한 광열화현상이 감소했음을 알 수 있다. 즉, 빛에 대하여 a-Si:H 박막의 안정성을 향상시킨 결과이다.

J. Jang 등[8]은 증착온도가 낮아짐에 따라 FT-IR에서 2090 cm<sup>-1</sup> peak가 증가함을 관찰하였다. 증착온도가 낮아짐에 따라 수소량이 증가하고 microvoids의 비가 증가하였다. 빛을 조사하면 Si-H결합을 하고 있던 수소가 microvoids로 이동하여 Si-H<sub>2</sub>를 형성함으로 2000 cm<sup>-1</sup> peak는 감소하고, 2090 cm<sup>-1</sup> peak는 증가한다고 설명하였다. P. Chaudhuri & U. K. Das[9]는 PECVD방법으로

제작한 a-Si:H 박막이 Ar dilution에 의하여 미세구조와 광전자물성들의 변화를 조사하였다. Ar dilution이 95%까지 증가할수록 미세구조와 ESR spin density는 감소하였고, 박막내의 수소량과 굴절률은 증가하였다. 이들은 박막내의 수소량 증가와 빛조사에 대한 안정성 향상을 Ar기가 증착되는 a-Si:H 박막의 표면에 충돌하여 약한 bond-breaking 과정이 일어난다고 제안하였다. K. Takeda 등[10]은 DB가 위치한 곳을 void 지역과 bulk 지역으로 구분하고, 각각 다른 annealing mechanism이 있다고 제안하였다. 즉, void 근처에 있는 수소는 DB를 만들지는 않고 DB를 없애는 역할을 하므로, 시간이 지날수록 결합밀도는 감소한다. Bulk내의 수소는 DB를 만들기도 하고 없애기도 하므로, 일정한 시간이 지나면 결합밀도는 포화상태로 된다고 가정하였다. 그 결과, 수소량이 많은 a-Si:H 박막에서 빛조사에 의한 DB의 annealing 실험결과들을 설명할 수 있었다. D. V. Tsu 등[11]은 수소회석을 많이 할수록 광안정성이 증가됨을 규명하기 위하여 TEM을 이용하였으며, 수소회석을 할수록 미세결정이 증가됨을 제안하였다. 가스상태의 과잉수소는 증착되는 표면의 DB를 채우고, 보다 정렬된 구조를 형성할 수 있게 한다. 또, 과잉수소는 증착표면을 식각하며, 수소회석이 매우 높을 경우 무질서한 원자배열을 일부 제거하기도 한다.

Ar기는 과잉수소와 비슷한 역할을 하여, 증착표면의 원자배열의 무질서를 감소시키고 그 결과, 밴드미부의 국재화된 상태를 더욱 가파르게 만든다고 생각된다. 밴드미부의 국재화된 상태가 감소하면 광학적 밴드 갭은 Fig. 2와 같이 자연히 커지게 된다.  $E_a$ 는 Fermi level( $E_f$ )과 관계가 깊으며, light soaking에 의하여 Si-H 결합과 약한 Si-Si 결합이 깨어져서 금지대내의 상태밀도가 증가되기 때문에  $E_f$ 가 내려가고, 그 결과  $E_a$ 가 증가된다. Ar기 처리에 의하여 a-Si:H 박막내의 증가된 수소는 void 지역 근처에 Si-H<sub>2</sub> 결합으로 존재하고 있기 때문에, 광조사에 의한 결합생성이 작고, 암전기전도도가 약간만 감소한다고 생각된다.

## 4. 결 론

Ar기 처리를 이용하여 광열화 현상이 작은 a-Si:H 박막을 제작하였다. Ar기 처리시간이 길어질수록 광학적 밴드 갭과 박막내 수소량은 증가하다가 약간 감소하였다. 연속증착된 a-Si:H 박막의 전기전도도와  $E_a$ 는 1시간 광조사에 의하여 각각 1/25배, 0.09eV 증가하였다. Ar기 처리된 a-Si:H 박막의 경우 1/3배, 0.03 eV 증가하였다. Ar기 처리에 의하여 a-Si:H 박막의 무질서를 감소시켜 밴드미부의 국재화된 상태를 더욱 가파르게 만들고, a-Si:H 박막내의 증가된 수소는 void 지역 근처에 Si-H<sub>2</sub> 결합을 형성하고 있다고 생각된다. 광조사가 있으면 void 근처의 수소가 확산하여 광열화 현상을 감소시키고 있다.

## 감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 (04 D 0234) 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
2. H. Gleskova and S. Wagner, *J. Non-crystall. solids* **190**, 157 (1995).
3. C. C. Tsai, et al., *MRS Symp. Proc.* Vol. **118**, 49 (1988).
4. S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 26 (1996).
5. 이재희, 이원식, 한국진공학회지 **5**, 73 (1996).
6. M. K. Chu, et al., *New Physics* **34**, 737 (1994).
7. J. S. Byun, et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3786 (1995).
8. J. Jang, et al., *MRS Symp. Proc.* Vol. **95**, 595 (1987).
9. P. Chaudhuri and U. K. Das, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3467 (1995).
10. K. Takeda, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 991 (1997).
11. D. V. Tsu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1317 (1997).