

論文2000-37SD-8-3

Hot Wire CVD법에 의한 수소화된 미세결정 실리콘(μc -Si:H) 박막 증착

(The Hydrogenated Micro-crystalline Silicon(μc -Si:H) Films Deposited by Hot Wire CVD Method)

李 偵 喆 * , 宋 鎮 洙 * , 朴 而 濬 *

(J. C. Lee, J. Song, and I. J. Park)

요 약

열선 CVD(Hot Wire CVD)를 이용해 유리기판에 미세결정 실리콘(μc -Si:H) 박막을 증착시키고, 증착 조건에 따른 막의 특성변화를 관찰하였다. 열선 CVD법에 의한 μc -Si:H막의 증착률은 조건변화에 따라 0.2nm/sec에서 3.5nm/sec사이의 값을 가졌으며, 기존의 PECVD법에 비해 10배 이상 높은 값이었다. Raman 특성으로부터 μc -Si:H막은 비정질과 결정질의 두상이 혼합된 상태임을 알 수 있었으며, 평균 결정립의 크기는 6-10nm, 결정체적분율은 37~63%범위였다. 막의 전도대와 Fermi 준위의 차를 나타내는 전도 활성화에너지(conductivity activation energy)는 30mTorr에서 0.22eV로 나타났으며, 압력에 따라 증가하여 300mTorr에서는 0.68eV의 값을 가졌다. 막의 활성화 에너지 증가는 높은 압력에서 증착된 막의 특성이 진성(intrinsic)에 가까움을 의미하며, 이는 압력증가에 따른 압 전도도의 감소특성으로부터 확인할 수 있었다. 또한 이차이온질량분석으로부터 열선온도 1800°C에서 증착시킨 막의 텅스텐 함유량은 6×10^{16} atoms/cm³임을 알 수 있었다.

Abstract

This paper presents deposition and characterization of hydrogenated microcrystalline silicon(μc -Si:H) films on low cost glass substrate by Hot Wire CVD(HWCVD). The HWCVD μc -Si:H films had deposition rates ranging from 2Å/sec to 35Å/sec with the variations of preparation conditions, which was 10 times higher than that of the films obtained from the conventional PECVD method. From the Raman spectroscopy, the prepared silicon films were found to be composed of the mixture of crystalline and amorphous phases. The crystalline volume fraction and average crystallite size, obtained from the Raman To mode peak near 520cm⁻¹, were 37-63% and 6-10 nm, respectively. The conductivity activation energy(E_a) of the μc -Si:H films, representing the difference of conduction band and Fermi level in an intrinsic semiconductors, increased from 0.22eV to 0.68eV with increasing pressure from 30mTorr to 300mTorr. The increase of E_a with pressure indicates that the deposited films have properties close to intrinsic semiconductors, which is also proved with low dark conductivity of the μc -Si:H deposited at 300mTorr. The tungsten concentration incorporated into films was about 6×10^{16} atoms/cm³ in the samples prepared at wire temperature of 1800°C.

* 正會員, 韓國에너지技術研究所 代替에너지研究部
(Renewable Energy Dept., Korea Institute of Energy
Research)

接受日字:1999年12月28日, 수정완료일:2000年7月6日

I. 서 론

'90년대 이후 유리와 같은 저가의 기판을 사용하여
수소화된 미세결정 실리콘(hydrogenated microcry-

stalline silicon films: $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 증착에 관한 연구가 활발하다. 그러나 태양전지나 TFT LCD 응용을 위해서는 낮은 기판온도(500°C 이하)에서 고품질의 실리콘 박막 증착이 요구되므로, 기존의 높은 기판온도(800°C 이상)에서의 증착방법은 응용이 제한되고 있다. 기판을 저온으로 유지시키며, 박막을 증착시키는 방법으로는 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)^[1], VHFCVD(very high frequency CVD)^[2], HWCVD(hot wire CVD)^[3,4] 등 직접증착법과 증착한 박막을 laser 또는 열을 이용해 재결정화시키는 방법^[5,6] 등이 소개되고 있다.

열선 CVD(hot wire CVD, hot filament CVD, cat-CVD)는 1979년 H. Wiesemann^[7]에 의해 최초로 개발된 후, 태양전지와 TFT 분야에서 고품질의 비정질 실리콘 박막과 다결정 박막 증착용으로 많은 연구가 이루어졌다. 열선 CVD에서는 SiH_4 및 H_2 와 같은 반응가스가 반응실 안으로 주입되면 고온($1600 - 1800^\circ\text{C}$)으로 가열된 열선에 물리적으로 흡착되고, 열 에너지에 의해 SiH_3 , Si, H 등으로 분해된다. 이렇게 분해된 가스는 열선의 높은 온도에 의해 다시 열선으로부터 증발되며, 증발한 가스의 일부는 기판에 퇴적하여 실리콘 박막을 형성하고 나머지는 기상반응(gas phase reaction)을 일으키기도 한다. 열선 CVD로 증착시킨 실리콘 박막은 글로우 방전 CVD(glow discharge CVD)의 경우와 마찬가지로 결정특성이 미세결정($\mu\text{c-Si}$)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 방전법에 비해 박막 증착속도($>10\text{Å}/\text{sec}$)가 높고, 플라즈마에 의한 막의 손상이 없으며, 재결정화법과는 달리 400°C 이하의 낮은 기판온도에서 고품질의 실리콘 박막을 증착시킬 수 있다.

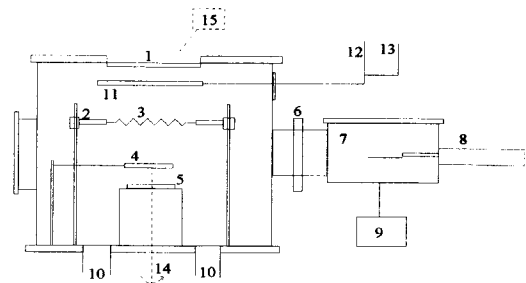
본 논문에서는 열선 CVD법을 사용해 저가의 기판(glass)에 미세결정 실리콘 박막을 증착시키고, 반응압력, 수소와 사일렌의 혼합비, 텅스텐 열선 온도 등을 변화시켜 막의 결정구조 및 전기적 특성 등을 분석하였다.

II. 실험방법

실험에 사용된 열선 CVD 장치의 개략도를 [그림 1]

에 나타내었다. 두 개의 반응실로 구성되어 있으며, 주 반응실을 고진공으로 유지시킨 채 loading chamber를 통하여 시료를 꺼내거나 집어넣을 수 있다. 주 반응실의 경우 열선이 기판 위에 장착되어 있는 것을 제외하면 기존의 CVD 장치와 매우 흡사하다. 열선으로는 두께가 0.5mm 인 고순도 텅스텐 선을 사용하였으며, 지지대는 고순도 동(Cu)을 사용하였다. 텅스텐 열선의 온도는 optical pyrometer($\lambda = 800 - 1100\text{nm}$, TR 630, Minolta)를 사용하여 주 반응실 상부의 view port를 통해 측정하였다.

기판으로는 유리(Corning 7059)와 $\langle 100 \rangle$ 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 loading chamber를 통해 시료를 주 반응실로 주입한 다음 10^{-7} Torr 까지 배기 하였다. 또한 텅스텐 열선의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 열선온도를 2000°C 이상으로 유지시킨 채 10분간 예열(pre-heating)을 하였다. 이때 기판 위로 불순물이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 shutter를 이용하였다. 다음으로 SiH_4 (순도 99.999%)와 H_2 가스를 유량조절기(MFC)를 통해 반응실 내부로 주입시키고, 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

Fig. 1. Schematics of the Hot Wire CVD system.

증착시킨 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor 2000)와 파장에 따른 투과 간섭무늬의 간격으로부터 측정하여 비교하였다. 투과도로부터 박막의 두께를 계산하는 데는 식 $\lambda_1 \times \lambda_2 / 2n(\lambda_2 - \lambda_1)$ 을 사용하였다. 여기서 λ_1 과 λ_2 는 적외선 영역에서 서로 이웃하는 최고의 투과값에 대한 파장이고 n 은 박막의 회절상수

(refractive index)로서 단결정 실리콘의 값(3.42)을 사용하였다. 증착시킨 막의 결정구조를 관찰하기 위해서는 X-선 회절분석(Cu K α , $\lambda=1.5404\text{\AA}$)과 Raman Spectroscopy를 이용하였다. 박막의 암전도도(dark conductivity)와 광전도도(photo conductivity)는 간격 1mm인 Au co-planar 전극을 막 위에 형성시켜 측정하였으며, 광전도도는 인공태양(solar simulator)으로 AM 1.5, 100mW/cm²의 빛을 조사하여 측정하였다. 증착중 막 내부로 유입된 텅스텐의 양을 알아보기 위해 이차이온질량분석(SIMS, Cameca-ims 4f)을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열선배열에 따른 박막의 균일도

열선 배열에 따른 막의 균일도를 관찰하기 위해 [그림 2] (a)와 같이 5cm×5cm의 유리기판에 실리콘 막을 증착시켜 위치에 따른 두께를 측정하였다. 열선 배열은 그림에 나타난 것처럼 Mode-A(single wire), Mode-B(4 wires, 등간격 배열), Mode-C(5 wires, 서로 다른 간격)의 3가지로 하였다. Mode-B의 경우 열선과 열선의 간격을 10mm로 일정하게 유지하였으며, Mode-C의 경우는 중앙에 위치한 열선 간격은 10mm로, 가장자리 부분의 열선 간격은 5mm로 하였다. 이때 열선온도는 1800℃, 열선과 기판의 거리는 20mm로 동일하게 유지하였다.

[그림 2] (b)는 위 3가지 열선배열에 따른 5cm×5cm 유리기판에 증착시킨 실리콘 막의 위치에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다. 그림으로부터 열선의 수가 증가함에 따라 막의 균일도가 증가함을 알 수 있으며, Mode-C(5 wires, 서로 다른 간격)일 때 가장 높은 균일도를 얻을 수 있었다. 이 때 증착한 막은 2.5cm×2.5cm 면적에서 95% 이상의 균일도를 보여주었다. Mode-B와 Mode-C 열선배열에서 얻은 결과로부터, 열선 CVD를 사용해 대면적의 실리콘 막을 증착시키기 위해서는 Mode-C와 같이 열선과 열선의 간격을 조정하거나, 중앙에 위치한 열선과 가장자리 열선의 온도변화가 필요함을 알 수 있다.

2. 증착률(rd)

실리콘 박막을 TFT-LCD나 태양전지 등의 소자에 응용하는데 있어, 막의 증착률은 제품의 생산성과 원가를 결정하는 요소로서 매우 중요하다. 열선 CVD에 있

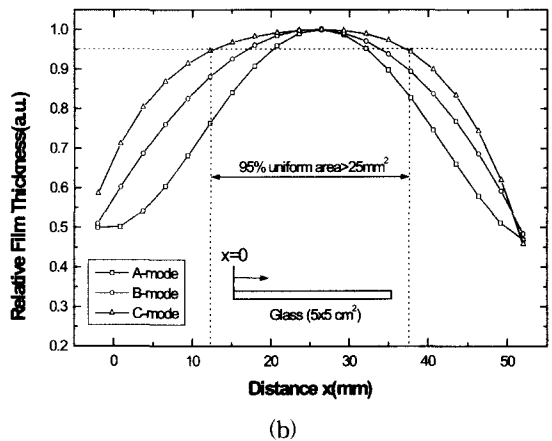
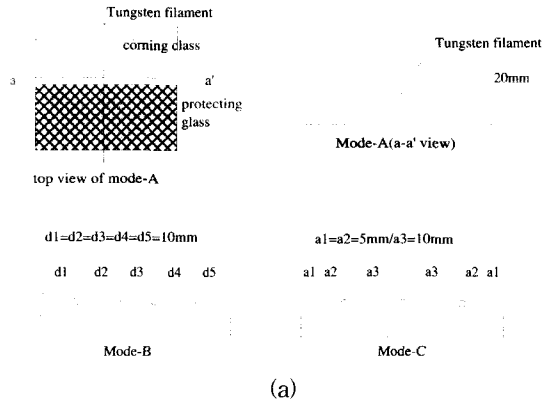


그림 2. 열선배열에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 증착률 변화: (a) 열선배열 형태, (b) 5×5cm² 유리기판에 증착된 막의 증착률 변화

Fig. 2. The change of deposition rate of the $\mu\text{c-Si:H}$ films on the various wire arrays: (a) the configuration of wire arrays, (b) variation of deposition rate over 5×5cm² glass.

어 막의 증착률을 결정하는 조건 변수로는 반응압력, 수소 혼합비, 열선과 기판 사이의 거리, 열선온도를 들 수 있다. 본 절에서는 이러한 조건변화에 따른 막의 증착률 변화를 살펴보았다. [그림 3] (a)는 반응압력에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 증착률 변화를 나타낸 것으로서 증착 조건은 열선온도 1800℃, 열선-기판 거리 20mm, H₂/SiH₄ = 10, 열선 배열형태 Mode-C, 기판온도 300℃로 동일하게 유지한 채 반응압력을 30mTorr에서 400mTorr로 변화시켰다. 막의 증착율은 반응압력 150mTorr까지 압력에 따라 선형적으로 증가하였으며, 150~300mTorr의 압력범위에서 약 2nm/sec 값으로 포화되었다. 반면, 300mTorr이상으로 압력을 증가시키자

증착률은 다소 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 압력에 의한 막의 증착률 변화에 대한 정확한 원인은 아직까지 밝혀지지 않았지만, 다음과 같은 가정이 일반적으로 받아들여지고 있다^[8, 9]. 즉, 가스 압력이 증가하면 열선표면과 충돌하는 분자 수 또한 증가하게되며, 이로 인해 열선으로부터 분해되는 전구물질(precursors)의 수는 압력에 따라 증가하게 된다. 그러나 이러한 반응가스의 분해에 필요한 열선의 유효 sites는 한정되어 있으므로 특정 압력 이상으로 압력이 증가할 경우 열선으로부터 분해되는 전구물질의 수는 포화되어 더 이상 증가하지 않게 된다. 반면, 반응압력이 증가할 경우 열선으로부터 분해된 전구물질과 주위 반응가스들과의 반응 확률이 증가하며, 증착된 막의 식각(etching)을 돕는^[9] 수소 원자의 수 또한 증가하여 증착률은 특정압력 이상에서 다시 감소하게 된다.

[그림 3] (b)는 반응압력 150mTorr, 기판온도 300°C, 열선 온도 1800°C. 열선-기판 거리 20mm로 유지하고 H_2 와 SiH_4 가스의 비를 0에서 50까지 변화시켰을 때 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 증착률 변화를 나타낸 것이다. 수소 첨가 없이 SiH_4 가스만으로 증착된 막의 증착률은 약 3.5nm/sec로 매우 높은 값을 가지는 반면 혼합비가 10으로 증가하자 증착률은 1.7nm/sec로 급격히 감소하였으며, 그 이상의 혼합비에 대해서는 큰 증착률 변화를 확인할 수 없었다. 수소 첨가에 따른 증착률 감소는 이미 잘 알려진 수소 원자(atomic hydrogen)에 의한 증착된 실리콘 막의 식각에 의한 것이다^[10]. 그림 (c)는 반응압력 50mTorr, 기판온도 300°C, 열선 온도 1800°C. $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 10$ 으로 유하고, 열선-기판 거리(dw-g)를 10에서 50mm로 변화시켰을 때의 증착률 변화를 보인 것으로서, dw-g를 15mm에서 50mm로 증가시키자 증착률은 25Å/sec에서 7Å/sec로 선형적인 감소특성을 나타내었다. 이러한 현상은 열선-기판 거리와 열선으로부터 분해된 전구물질의 평균자유행로(mean free path)의 관계로부터 설명할 수 있다. 즉, dw-g가 증가할수록 분해된 전구물질이 기판에 도달할 확률은 gas phase reaction 등의 원인으로 인해 감소하며 이로 인해 막의 증착률은 dw-g증가와 함께 감소하는 것으로 분석된다. [그림 3] (d)는 반응압력 50mTorr, $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 10$, 기판 온도 300°C, 열선-기판 거리 20mm, Mode-C의 열선배열의 조건에서 열선 온도에 따른 막의 증착률 변화를 나타낸 것이다. 열선온도가 1600°C에서 1900°C로 증가함에 따라 막의 증착률은 2Å/sec에서 18Å/sec로 증가

하였다. 이는 온도 증가에 따른 열선의 분해효율(decomposition efficiency)^[8] 증가에 의해 전구물질의 증가에 따른 것이라고 볼 수 있다. 또한 열선온도가 1600°C일 때는 증착률이 급격히 감소하였는데, 이는 반응가스와 텅스텐이 반응하여 열선의 표면에 SiW가 형성되었기 때문이며^[11], 이 때 열선은 더 이상의 사용이 불가능하였다.

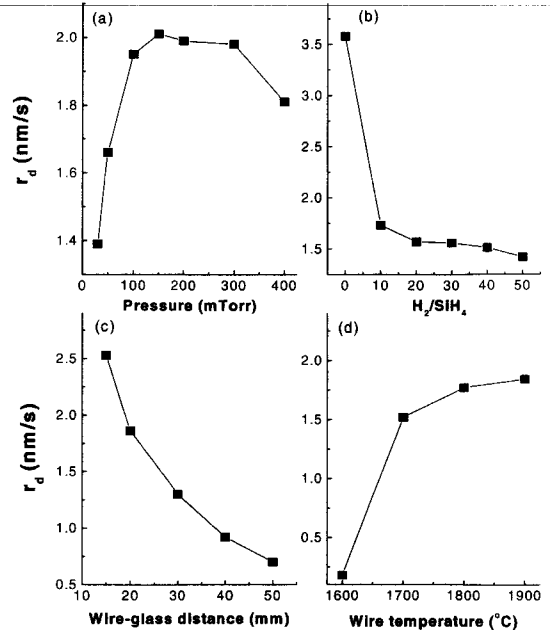


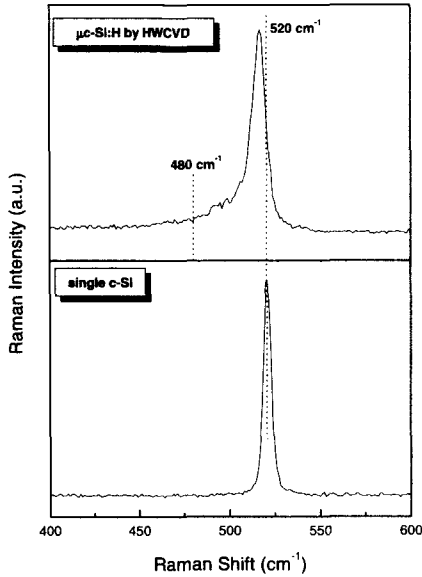
그림 3. 여러 가지 조건변화에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 증착률(r_d) 변화: (a) 압력, (b) H_2/SiH_4 , (c) 열선-기판 거리, (d) 열선온도

Fig. 3. The variations of deposition rate(r_d) of the $\mu\text{c-Si:H}$ films on: (a) pressure, (b) H_2/SiH_4 , (c) wire-glass distance and (d) wire temperature.

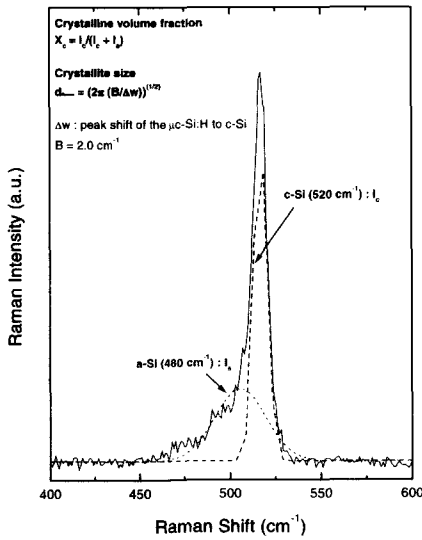
3. 결정구조

증착한 막의 결정구조를 알아보기 위해 Raman 분광법을 이용하였다. [그림 4] (a)는 단결정 실리콘과 열선 CVD로 증착시킨 미세결정 구조(micro-crystalline)를 가지는 실리콘 박막의 전형적인 Raman 스펙트라를 비교하여 나타낸 것이다. 일반적으로 유리 와 같은 비정질 기판 위에 증착시킨 실리콘 박막은 결정 입자(grain)와 입자 사이에 비정질상을 가지는 실리콘이 존재하므로 결정상(crystalline phase)과 비정질(amorphous)의 두 가지 특성을 동시에 가진다. 따라서 그림에 나타내었듯이, $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 Raman 특성은 결정성 실리콘에

의한 520cm⁻¹ 피크(I_c)와 비정질 상에 의한 480cm⁻¹ 피크(I_a)의 중첩으로 구성되어 있다. 또한 단결정 실리콘의 Raman peak은 파수 520cm⁻¹에서 정점을 이루는 반면 μc-Si:H은 비정질상에 의해서 정점이 낮은 파수로 이동하는 특성을 가지고 있다.^[12]



(a)

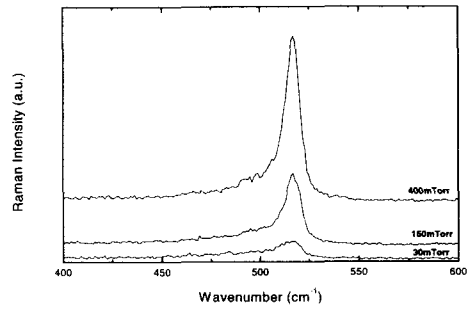


(b)

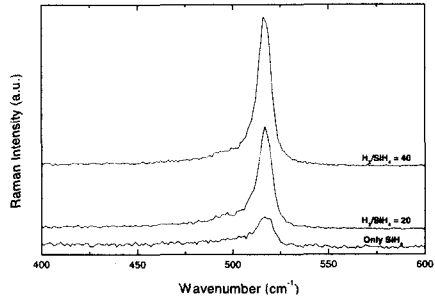
그림 4. μc-Si:H 박막의 Raman 특성: (a) 단결정 실리콘 Raman 특성과의 비교, (b) Raman 스펙트라의 분해

Fig. 4. The Raman spectroscopy of the μc-Si:H films: (a) the comparison with Raman peak of single c-Si, (b) deconvolution of Raman peak.

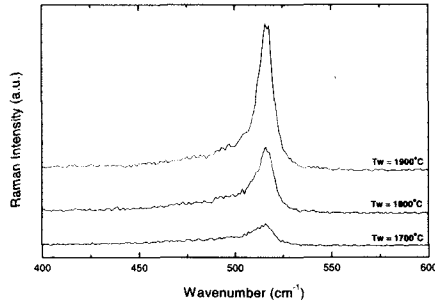
[그림 4] (b)는 Raman 스펙트라로부터 막의 결정체 적분율(crystalline volume fraction; X_c)과 평균 결정립 크기(crystallite size)를 구하는 방법을 나타낸 것이다. 먼저 Raman 스펙트라를 결정성 peak(520cm⁻¹)와 비정질 peak(480cm⁻¹)으로 분해한 다음, 각 그래프의 누적 강도(integrated intensity: I_c, I_a)를 구하였다. 구해진 I_c와 I_a로부터 막의 결정체적분율 X_c는 I_c / (I_c + I_a)^[13]의 식으로부터 구할 수 있다. 또한 막의 평균 결정립 크기는 $d_{Raman} = 2\pi\sqrt{(B/\Delta\omega)}$ 식으로부터 구할 수 있으며, 이때 Δω는 단결정 Raman peak에 대한 μc-Si:H Raman peak이 이동한 값이며, B = 2.0cm⁻¹nm의 값을 가진다.^[14]



(a)



(b)



(c)

그림 5. 조건에 따른 μc-Si:H 막의 Raman 스펙트라: (a) 반응압력, (b) 수소 혼합비, (c) 열선온도

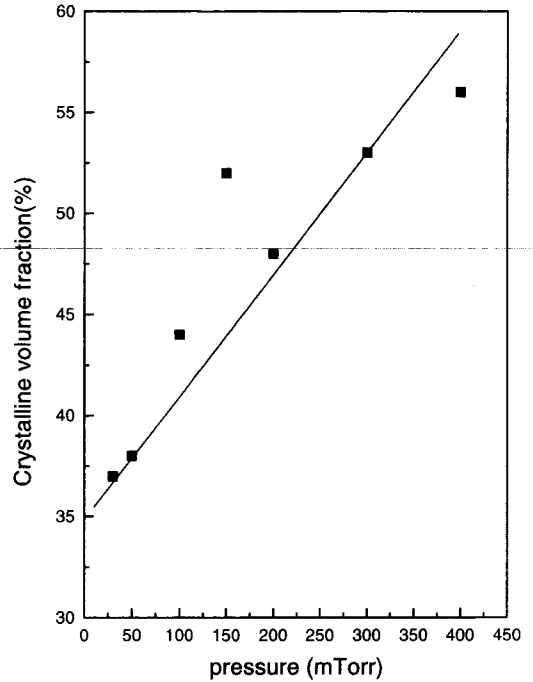
Fig. 5. The Raman spectra of the μc-Si:H films with : (a) pressure, (b) H₂ dilution ratio and (c) wire temperature.

[그림 5]는 증착조건에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 의 Raman 스펙트라를 비교해 나타낸 것이다. 그림 (a)는 [그림 3] (a) 조건에서 증착시킨 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 Raman 특성으로 압력이 증가할수록 520cm^{-1} 부근 peak의 강도가 증가하고 결정화 특성이 향상됨을 알 수 있다. 반면, 조사된 압력범위에서 Raman peak은 $517\sim 518\text{cm}^{-1}$ 의 파수에서 최고의 값을 가졌으며, 이로부터 구한 막의 평균 결정 크기는 약 $6\sim 10\text{nm}$ 인 것으로 나타났다. 그림 (b)는 수소 혼합비에 따른 Raman 특성으로서 H_2/SiH_4 가 0~40으로 증가함에 결정특성이 현저히 향상됨을 보여주고 있다. 일반적으로 CVD법에 의해 증착된 실리콘 막은 첨가된 H_2 에 의해 결정성이 좌우된다^[15]. 이와 같이 첨가된 수소원자에 의한 막의 결정특성 향상에 대한 여러 가지 가설들이 제시되고 있는데, 첫째는 chemical etching model^[16]로서 수소 원자가 etchant 역할을 하여 증착표면에서 구조적으로 불안정한 비정질 영역의 막을 식각(etching)시켜 결정화를 향상시키는 것이다. 둘째는 표면 확산모델로서 증착표면에 도달한 수소 원자가 박막의 표면을 충분히 덮어주어 전구물질들의 확산 거리를 증가시켜 좀더 안정한 자리를 찾아주어 결정성을 향상시키는 것이다^[17].

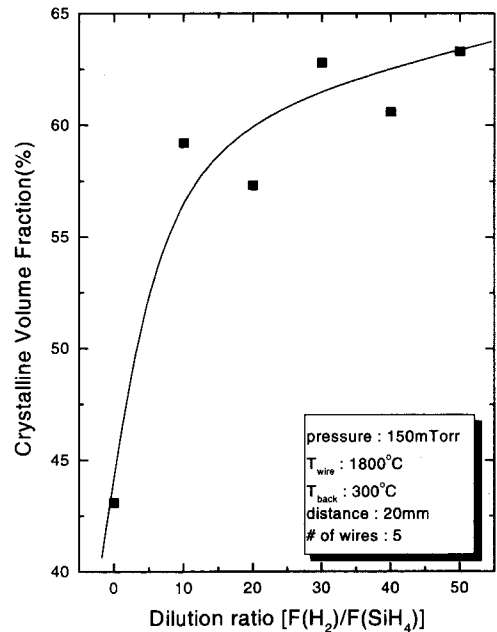
Glow Discharge CVD법으로 증착시킨 실리콘 박막의 경우 미세 결정을 얻기 위해 많은 양의 수소첨가가 필요한 반면^[18], 본 연구에서 사용된 열선 CVD의 경우에는 수소가 첨가되지 않더라도 뚜렷한 결정성을 가지는 박막 증착이 가능하였는데, 이에 대한 정확한 원인은 현재까지 밝혀지지 않고 있다. 막의 결정특성은 열선 온도에도 크게 의존하였으며, 열선온도가 1700°C 에서 1900°C 로 증가함에 따라 결정성은 향상되었다[그림 (c)].

[그림 6]은 [그림 5]의 Raman 스펙트라로부터 구한 실리콘 막의 결정체적분율(Xc)을 증착조건에 따라 나타낸 것이다. 그림 (a)는 반응압력에 따른 결정체적분율 변화로서 압력이 30에서 400mTorr 로 증가함에 따라 막의 Xc는 37%에서 55%로 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 압력증가에 따른 이러한 Xc 증가는 [그림 5] (a)의 Raman peak 강도와 잘 일치한다. [그림 6] (b)는 H_2 혼합비에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 결정체적분율 변화로서 $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 0$ 에서 약 43%의 값을 가지며, 혼합비가 10으로 증가하자 Xc는 약 60%로 크게 증가하였다. 또한 10 이상의 혼합비에서도 H_2 양이 증가할수록 체적분율은 상승하였으며, 혼합비 50에서 약 63%의 결정체

적분율을 값을 가졌다.



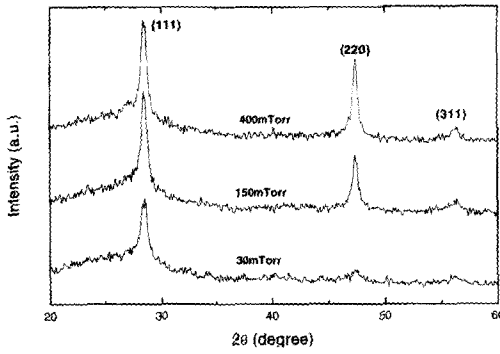
(a)



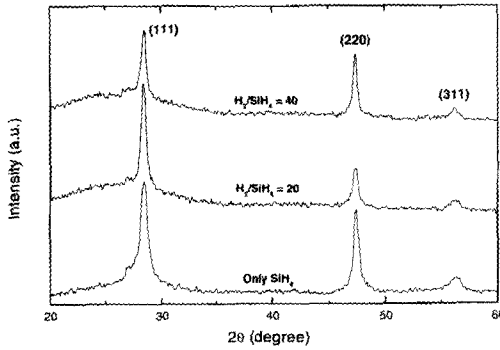
(b)

그림 6. $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 결정체적분율 변화: (a) 반응압력, (b) 혼합비

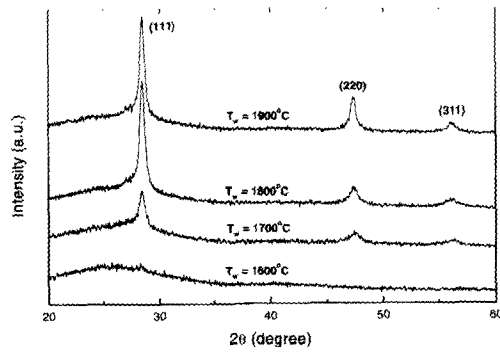
Fig. 6. The crystalline volume fraction of the $\mu\text{c-Si:H}$ films with: (a) pressure, (b) H_2 dilution ratio.



(a)



(b)



(c)

그림 7. 증착조건에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 막 표면의 X-ray 회절특성:

(a) 반응압력, (b) H_2 혼합비, (c) 열선온도

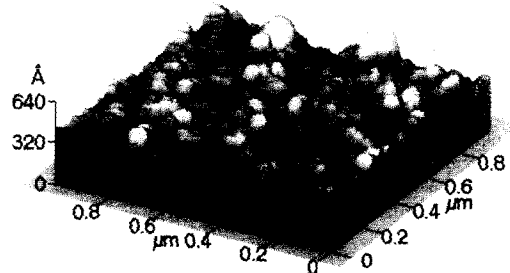
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the $\mu\text{c-Si:H}$ films with :

(a) pressure, (b) H_2 dilution ratio and (c) wire temperature.

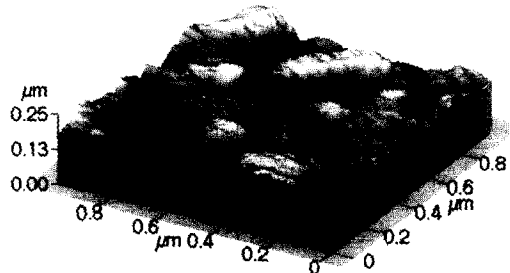
[그림 7] (a)는 증착압력에 따른 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 X-ray 회절특성이다. 30, 150, 400mTorr의 서로 다른 반응압력에서 증착된 모든 막에서 뚜렷한 결정성을 확인할 수 있었으며, (111), (220), (311)의 peak을 관찰할 수 있었다. 또한 [그림 3] (a)의 압력에 따른 Raman 특

성에서 나타난 결정화도와 X-ray 회절특성을 서로 비교해 볼 때 결정화도가 증가할수록 (220) peak의 세기가 증가함을 알 수 있었다. 그림 (b)는 H_2/SiH_4 혼합비가 0, 20, 40일 때의 X-ray 회절 특성을 나타낸 것으로서, 역시 뚜렷한 결정성과 3개의 peak을 관찰할 수 있다. 그러나 [그림 7] (b)의 Raman 특성으로부터 나타난 결정화 특성과는 큰 상관성을 찾아볼 수 없었다. 반면 열선온도가 증가함에 따라 (111) 방향으로의 결정증착이 크게 향상되었으며[그림 (c)], 열선온도가 1600°C일 경우 결정성을 확인할 수 없었다.

[그림 8]은 30mTorr와 300mTorr에서 증착시킨 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 AFM 표면 사진이다. 증착압력이 30mTorr에서 300mTorr로 10배 증가함에 따라 증착된 막 표면의 형상(morphology) 변화 및 결정립의 크기 증가를 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 [그림 3]의 Raman 특성에서도 언급한 압력증가에 따른 결정성 향상과도 잘 일치한다. 또한 AFM으로 구한 막의 거칠기 (root mean square 값)는 30mTorr에서는 10.3nm였으며, 300mTorr로 압력이 증가하자 56nm로 증가하였는데, 이는 압력증가에 따른 막의 결정성 향상 또는 높은 증착률에 의한 것으로 분석된다.



(a) 30mTorr



(b) 300mTorr

그림 8. SiO_2/Si 기판에 증착된 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 AFM 사진: (a) 30mTorr, (b) 300mTorr

Fig. 8. AFM image of the $\mu\text{c-Si:H}$ films grown on SiO_2/Si substrate : (a) 30mTorr, (b) 300mTorr.

4. 전기적 특성

열선 CVD로 증착시킨 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 전기적 특성을 관찰하기 위해 암(σ_d) 및 광전도도(σ_p)를 측정하였다. [그림 9] (a)는 반응압력에 따른 막의 σ_d 와 σ_p 및 광 감응도(photo sensitivity)의 변화를 나타낸 것이다. 막의 암전도도는 압력이 증가할수록 감소하였으며, 400mTorr에서 약 1×10^{-7} S/cm의 값을 보였다. 또한 증착된 막의 광전도도 특성 역시 압력이 증가할수록 감소하였으나, 암 전도도에 대한 광 전도도의 비를 나타내는 광 감응도는 압력에 따라 증가하여 400mTorr에서 약 9의 값을 보였다. 일반적으로 미세결정(microcrystalline) 구조를 가지는 실리콘 막의 전도특성은 비정질과는 다른 것으로 보고되고 있다^[19]. 미세결정 실리콘은 앞서서도 설명하였듯이 수에서 수십 nm의 크기를 가지는 결정들(grains)로 구성되어 있으며, 결정과 결정사이를 비정질의 실리콘 막이 채우고 있는 구조를 가지고 있다. 그리고 이러한 비정질 실리콘은 높은 격자결함에 의한 전위장벽(potential barriers)으로 인해 캐리어들의 재결합(recombination) 또는 스퀘터링 센터로 작용한다. 따라서 미세결정 실리콘의 전도특성은 결정입계(grain boundaries)에 존재하는 비정질 실리콘의 전도특성에 의해 좌우된다. 일반적으로 미세결정 실리콘의 상온에서의 암 전도도(room temperature dark conductivity)는 비정질 실리콘에 비해 수백배 이상 높은 것으로 보고되고 있는데, 이는 미세결정의 이동도가 비정질 실리콘에 비해 높은 값을 가지기 때문이다^[17]. 그러나 미세결정 실리콘의 정확한 전도특성은 아직까지 밝혀지지 않았으며, 여러 가지 가정들이 현재 보고되고 있다^[17, 19, 20].

[그림 9] (b)는 30, 100, 300mTorr의 압력에서 증착시킨 실리콘 막의 온도역수에 대한 암 전도도와 이로부터 구해진 막의 활성화에너지(activation energy: E_a)를 각각 나타낸 것이다. 비정질과 마찬가지로 미세결정 실리콘의 온도에 대한 전도도는^[21],

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a / \kappa T) \tag{1}$$

로 표현되는데, 여기서 σ_0 는 conductivity prefactor, E_a 는 막의 전도 활성화에너지(conductivity activation energy)로서 전도대(conduction band)와 페러미 준위(Fermi Energy)의 차를 나타낸다. [그림 9] (b)에서 나타내었듯이 반응압력에 따른 막의 활성화 에너지는 반

응압력이 30에서 300mTorr로 증가함에 따라 0.22 eV에서 0.68 eV로 증가함을 알 수 있다. 그리고 본 연구에서 증착된 미세결정 실리콘의 밴드갭이 1.5~1.8eV의 값을 가지므로^[22], 압력증가에 따라 막의 활성화 에너지가 증가하는 것은 증착된 막이 전성(intrinsic)에 가까운 특성을 가지는 것을 의미한다. 따라서 [그림 9] (a)의 압력에 따른 막의 암 전도도 감소는 활성화 에너지 증가에 따른 유효 캐리어의 감소에 의한 것으로 분석되나, 전도특성 변화에 대한 깊이 있는 연구가 요구된다.

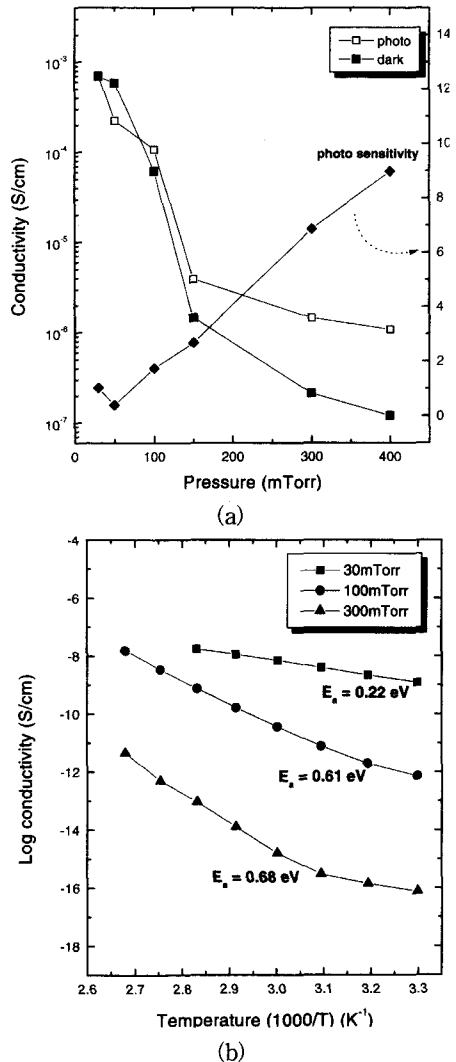


그림 9. 반응압력에 따른 막의 전기적 특성변화; (a) 암전도도와 광전도도, (b) 전도 활성화 에너지
 Fig. 9. The electrical properties of the $\mu\text{c-Si:H}$ films with pressure: (a) dark and photo conductivity, (b) conductivity activation energy.

5. 텅스텐 오염

$\mu\text{c-Si:H}$ 박막을 태양전지를 포함한 광학 소자에 응용하기 위해서는 박막이 우수한 구조적 특성과 전기·광학적 특성을 가져야 한다. 특히, 막 내부에 존재하는 불순물은 소자의 특성을 결정하는 중요한 변수로서 증착중 불순물 유입을 최소한으로 유지시켜야 한다. 특히 열선 CVD에서는 반응가스의 분해를 위해 고온으로 가열된 텅스텐 열선을 사용하므로 박막 증착과정에서 일어나는 텅스텐에 의한 막의 오염은 매우 중요하다.

박막 내에 존재하는 텅스텐 농도의 깊이에 따른 정량화를 위해 이차이온질량분석(SIMS, Cameca-ims 4f)을 하였다. 막의 식각을 위한 일차이온으로는 O^+ 를 사용하였으며, 일차이온빔 전류는 $0.2\mu\text{A}$, 일차이온 에너지는 5.5keV 로 하였다. 또한 막 내부에 존재하는 텅스텐의 정량화는 시료와 함께 분석한 표준시료(^{184}W in $\text{Si}(100)$)의 상대감도(relative sensitivity factor: Rsf)값으로부터 환산하여 구하였다. 정량화에 사용된 표준시료와 본 연구에서 사용된 $\mu\text{c-Si:H}$ 시료와의 물성차이로 인해 다소의 오차가 있을 것으로 예상된다. [그림 10]은 열선 온도 1800°C 에서 증착시킨 박막의 깊이에 따른 SIMS 프로파일로서 분석된 이차이온은 C^+ , O^+ , Si^+ , W^+ 이다. 박막내부에 존재하는 텅스텐의 양은 약 $6 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 정도였으며, 깊이에 따라 일정한 값을 가졌다. 일반적으로 이차이온질량분석에 의한 텅스텐의 검출한계(detection limit)가 약 $10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 정도인 것을 고려할 때 박막내부에 존재하는 텅스텐의 양은 장비의 검출한계에 해당하는 값으로서 아주 작은 양이며, 소자의 특성에는 큰 영향이 없을 것으로 기대된다.

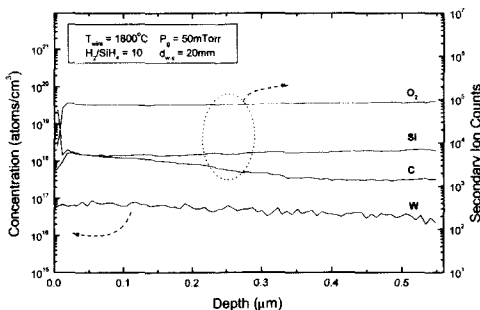


그림 10. 열선온도 1800°C 에서 증착한 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 깊이에 따른 SIMS 프로파일

Fig. 10. The SIMS profiles of the $\mu\text{c-Si:H}$ films grown at wire temperature of 1800°C .

IV. 결 론

열선 CVD법으로 유리기판 위에 미세결정 구조를 가지는 실리콘($\mu\text{c-Si:H}$) 박막을 증착시키고 증착조건에 따른 막의 증착률, 구조적 특성, 전기적 특성 등을 조사하였다.

열선 CVD에 의한 $\mu\text{c-Si:H}$ 막의 증착속도는 반응압력, 열선온도가 증가할수록 증가하였으며, H_2 혼합비가 높을수록 감소하는 특성을 보였다. 조사된 증착률은 최저 0.2nm/sec 에서 최고 3.6nm/sec 로 기존의 PECVD법에 비해 10~20배 높은 증착속도를 나타내었다.

Raman 스펙트라로부터 열선 CVD 실리콘 막은 결정성과 비정질 실리콘이 서로 혼합되어있음을 확인할 수 있었다. 파수 520cm^{-1} 근처의 Raman To Mode peak로부터 막의 결정체적분율과 평균 결정립 크기는 각각 37~63%, 6~10 nm인 것으로 조사되었다. 또한 X-ray 회절분석으로부터 막의 결정성을 확인할 수 있었다. 막의 전기적 특성을 관찰하기 위해 암전도도와 광전도도, 광 감응도, 활성화 에너지를 구하였다. 막의 암전도도와 광전도도는 반응압력에 크게 의존하였으며, 400mTorr 에서 증착한 막의 암전도도는 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 로 가장 낮은 값을 보였고 막의 활성화에너지가 압력이 증가함에 따라 0.22에서 0.68eV 증가하는 것과 잘 일치하였다. 반면 광 감응도는 비정질 실리콘과는 대조적으로 조사된 모든 압력범위에서 10 이하의 낮은 값을 나타내었으며, 이는 일부 미세 결정성 구조를 가지는 실리콘 막에서 흔히 나타나는 현상이다. 또한 이차이온질량분석 결과 1800°C 에서 증착시킨 실리콘 박막내부에 존재하는 텅스텐의 양은 약 $6 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 정도임을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] I. Beckers, N. H. Nickel, W. Pilz and W. Fuhs, "Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline during the growth process", *J. Non-Cryst. Solids*, 227-230, pp. 847-851, 1998.

[2] J. Meier, P. Torres, R. Platz, "On the way towards high efficiency thin film silicon solar cells by the micromorph concept", *Mat. Res.*

Soc. Symp. Proc. Vo. 420, p. 3, 1996.

- [3] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, Alan Gallagher, "Mechanisms influencing hot-wire deposition of hydrogenated amorphous silicon", *J. Appl. Phys.*, 82(4), 15 August 1997.
- [4] H. Matsumura, "Formation of silicon-based thin films prepared by catalytic chemical vapor deposition(cat-CVD) method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.37, Part I, Vol. 6A, pp. 3175-3187, 1998.
- [5] T. Ishihara, S. Arimoto, H. Kumabe, "High efficiency thin film silicon solar cells prepared by zone-melting recrystallization", *Appl. Phys. Lett.*, 63(26), pp. 3604-3606, 1993.
- [6] T. Matsuyama, M. Taguchi, M. Tanaka, "High-quality p-type $\mu\text{c-Si:H}$ films prepared by the solid phase crystallization method", *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. Doyle, R. Robertson, G. H. Lin, M. Z. He and A. Gallagher, "Production of high-quality amorphous silicon films by evaporative silane surface decomposition", *J. Appl. Phys.*, 64(6), p.3215, 1988.
- [9] A. Heya, K. Nakata, A. Izumi and H. Matsumura, "Guide for low-temperature and high-rate deposition of device quality poly-silicon films by cat-CVD method", *Mat. Res. Soc. Symp.*, Vol. 507, p.435, 1998.
- [10] S. C. Saha, J. Guillet, B. Equer and J. E. Bouree, "Device-quality polycrystalline silicon films deposited at low process temperatures by hot-wire chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 337, p.248-252, 1999.
- [11] H. Matsumura, "Study on catalytic vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon", *J. Appl. Phys.*, 65(11), p.4396, 1989.
- [12] Z. Iqbal and S. Veprek, "Raman scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon", *J. Phys. C Solid State Phys.*, 15, pp.377-292, 1982.
- [13] H. Kakinumu, M. Mohri, M. Sakamoto and T. Tsuruoka, "Structural properties of polycrystalline silicon films prepared at low temperature by plasma chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 70(12), pp.7374-7381, 1991.
- [14] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, and G. Y. Hu, "The structure and properties of nanosize crystalline films", *J. Appl. Phys.* 75(2), p. 797, 1994.
- [15] P. Brogueria, J. P. Conda, S. Arekat, V. Chu, "Amorphous and microcrystalline silicon films deposited by hot-wire chemical vapor deposition at filament temperature between 1500 and 1900°C", *J. Appl. Phys.* 79(11), p.8748, 1996.
- [16] G. N. Parsons, J. J. Boland and J. C. Tsang, "Selective deposition and bond strain relaxation in silicon PECVD using time modulated silane flow", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.31, p.1943, 1992.
- [17] A. Matsuda, "Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{c-Si:H}$ from glow discharge plasma", *J. Non-Cryst. Solids.*, 59 & 60, pp.767-774, 1983.
- [18] P. Alpuim, V. Chu and J. P. Conde, "Amorphous and microcrystalline silicon films grown at low temperatures by radio-frequency and hot-wire chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol.86, No. 7, p.3812, 1999.
- [19] S. Komuro, Y. Aoyagi, Y. Segawa, S. Namba and A. Masuyama, "The dynamics of photoexcited carriers in microcrystalline silicon", *J. Appl. Phys.*, 56(6), p.1658, 1984.
- [20] Mishima. Y., S. Miyazaki, M. Hirose and Y. Osaka, "Characterization of plasma deposited microcrystalline silicon", *Phil. Mag.*, Vol. B46, p.1, 1982.
- [21] J. Kanicki, "Amorphous and microcrystalline semiconductor devices", *Artech House press.* Vol. II, Chap. 2, 1992.

- [22] 이정철, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준,
 “열선 CVD법에 의한 수소화된 미세결정 실리콘
 박막 증착”, 1999년도 대한전기학회 하계학술대
 회 논문집, p. 1928, 1999

저 자 소 개



李 偵 喆(正會員)

1972년 5월생, 1995년 경남대학교
 전자공학과 졸업(공학사), 1997년 경
 북대학교 대학원 전자공학과 공학석
 사(반도체공학 전공). 현재 한국에너
 지기술연구소 연구원. 주 관심분야 :
 태양전지, 실리콘 및 화합물 반도체

증착



宋 鎭 洙(正會員)

1971년 고려대학교 전기공학과 졸업
 (공학사). 1976년 고려대학교 대학원
 전기공학과 공학석사(전기 및 전자
 재료). 1986년 고려대학교 대학원 전
 기공학과 공학박사(전기 및 전자재
 료). 현재 한국에너지기술연구소 책임

연구원, 태양광발전기술연구회 회장, 주 관심분야: 박막
 및 화합물 반도체 태양전지, 태양광발전 시스템, 대체에
 너지 이용보급 등

朴 而 瀟(正會員)

1970년 서울대학교 물리학과 졸업(이학사). 1989년 충
 남대학교 대학원 석사(물리학). 1995년 충남대학교 대
 학원 물리학과 이학 박사(물리학). 현재 한국에너지기
 술연구소 책임연구원. 주 관심분야 : 태양전지, 실리콘
 및 화합물 반도체 증착 등