

증착 압력이 a-Si:H막의 전도도와 광학적 특성에 미치는 영향

전 범 주 · 정 일 현[†]

단국대학교 화학공학과

(1998년 8월 10일 접수, 1998년 9월 30일 채택)

Effect of Deposition Pressure on the Conductivity and Optical Characteristics of a-Si:H Films

Bup-Ju Jeon and Il-Hyun Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Dan-kook University, Seoul 140-714, Korea

(Received August 10, 1998; accepted September 30, 1998)

요약: 본 연구에서는 ECR플라즈마 화학증착법을 이용하여 반응기내 압력의 변화에 따라 수소화된 무정형 실리콘막을 증착하고 막내 수소 함량과 결합구조 및 전기적 특성을 조사하였다. 일반적인 CVD에 의해 제조된 a-Si:H막은 증착속도가 증가할수록 광감도는 감소하지만 ECR플라즈마의 경우 증착속도가 증가할수록 광감도가 향상되었다. 마이크로파 출력과 사일렌/수소 회석비, 반응기내 압력등이 동일한 실험 조건에서 증착시간에 따른 막의 두께는 선형적으로 증가하고 막내에 함유된 수소의 농도는 일정하지만, 반응시간이 짧은 경우 막내에 SiH₂결합이 SiH결합보다 많이 형성되어 광전도도를 저하시킬 수 있다. 반응기내 압력이 증가함에 따라 막내에 SiH결합이 증가하여 광학 에너지를 흡수하여 광전도도를 향상시킬 수 있었으나 암전도도의 증가로 광감도는 감소하였다. 따라서 양질의 박막을 얻기 위해서는 압력이 낮고 수소기체의 양이 적은 조건에서 성장시켜야 한다.

Abstract: In this work, we investigated hydrogen content, bond structure, and electrical properties of a-Si:H films prepared by ECR plasma CVD as a function of pressure. In general, the photo sensitivity of a-Si:H films prepared by CVD method decreases as the deposition rate increases, but the photo sensitivity of a-Si:H films prepared by ECR plasma deposition method increases as the deposition rate increases. In the same condition of microwave power, the ratio of SiH₄/H₂, and pressure, though film thickness increases linearly with deposition time and hydrogen content in the film is constant, photo conductivity can be decreased because SiH₂ bond is made more than SiH bond in the short reaction time. According to increase pressure in the chamber, SiH bond in the film increase and optical energy gap decrease. So, photo conductivity can be increased. But photo sensitivity decreased as dark conductivity increase. It must be grown in the condition of low pressure and hydrogen gas for taking the a-Si:H film of high quality.

Key words: Hydrogenated Amorphous Silicon, Deposition Rate, Hydrogen Content, Optical Energy Gap, Photo-dark Conductivity

1. 서 론

수소화된 무정형 실리콘 박막은 태양전지, TFT (thin film transistor), 광센서 등 많은 전자 소자에 적용되는 반도체 소자이다. 그러나 수소화된 무정형 실리콘 박막은 많은 네트워크 결합 및 캐리어를 포획할 수 있기 때문에 도통 전류 (on-current)와 캐리어 이동도는 박막의 결합 및 캐리어 포획에 의해 제한을 받는다.

플라즈마를 이용한 화학증착법은 중성자로서 분자와 라디칼, 여기된 입자와 하전입자로서 전자와 이온, 그리고 광자 등 부분적으로 이온화된 여러 종류의 기체가 섞여 있는 상태로, 반응성을 갖고 있는 입자들의 표면 화학반응에 의해 박막을 형성한다. 이와 같은 박막의 형성에 이용되는 플라즈마의 전자에너지는 0.1~10 eV이고, 이온 또는 중성자 에너지는 0.025~0.05 eV로 플라즈마의 평균 온도가 낮기 때문에 저온 공정이 가능하다[1]. 또한 플라즈마에 의한 기상과 표면에서 화학반응 메커니즘이 열 화학반응과 다르므로 독특한 물성을 갖는 박막의 형성이 용이하다. 일반적으로 rfPCVD (radio-frequency chemical vapor deposition) 방법에 의해 제조된 수소화된 무정형 실리콘 박막은 소자를 제작하기 위한 충분한 특

성을 지니고 있으므로 많이 사용되어 왔다[2-4]. 그러나 이 방법에 의해 제조된 실리콘 박막은 증착속도가 낮고 기판이 플라즈마 영역에 위치하고 있으므로 높은 에너지를 지닌 하전입자들 때문에 플라즈마에 의한 기판손상이 우려된다[5]. 그러므로 수소화된 무정형 실리콘 박막을 제조하는데 있어서 rfPCVD방법에 의하여 발생되는 문제점들을 개선하기 위한 방법으로 반응기내에 망을 설치한 평행 전극[6]과 반응가스로 disilane(Si₂H₆)을 사용하여 증착속도를 6~40 nm/min까지 증착시켜 rfPCVD와 비슷한 조건에서 증착속도를 5배 정도 크게 증가시킬 수 있었으나, 박막내에 수소의 함량은 저압 열화학증착보다 일반적으로 높게 나타났다.

이러한 관점에서 플라즈마 영역과 화학증착 영역으로 구분된 ECR(electron cyclotron resonance)플라즈마 화학증착법은 생성된 플라즈마가 자기장에 의해 증착영역으로 여기되므로 플라즈마로부터 박막의 손상을 줄일 수 있으며[7], 이온화율이 매우 크기 때문에 낮은 온도에서도 빠른 증착속도와 표면 조도가 낮은 양질의 수소화된 무정형 실리콘 박막을 얻을 수 있는 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다[7-11]. 1992년 Essick[11] 등은 ECR CVD법에 의해 수소화된 무정형 실리콘 박막을 증착하고 온도 변화에 따라 미결합수의 밀도를 측정하여 박막의 질을 평가하였으며, rfPCVD에 의해 형성된 수소화된 무정형 실리콘 박막보다 뛰어난 양질의 박막이 얻어질 수 있음을 입증하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: jbj00@choillian.net)

현재 본 실험 장치를 이용하여 일정한 압력과 마이크로파 출력에서 수소와 사일렌 기체의 희석비 변화에 따라 증착속도와 막내 미결합수가 광학 에너지 갭과 광-امت전도도에 미치는 영향을 확인한 바 있으며, 광전도도는 막내에 결합되어 있는 Si-H_x (x=1~3)에서 X값에 영향을 받고 이는 막내 수소 함량에 의존함을 확인하였다[12,13]. 또한 반응기내 압력 변화는 플라즈마 내에 존재하는 이온화된 라디칼과 이온의 평균 자유 행로와 밀접한 관계가 있으므로 압력 변화는 막내 수소의 함량 뿐만 아니라 표면 화학반응에 의한 막의 결정 구조에 영향을 줄 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 ECR 플라즈마를 이용하여 반응기내 압력의 변화에 따라 a-Si:H막을 형성하고 증착압력이 a-Si:H막내에 함유된 수소농도에 미치는 영향과 막내 수소가 광흡수계수와 광학 에너지 갭 (Optical energy gap)과 광·امت전도도에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파 발생 장치로부터 직각 도파관 (wave guide)을 따라 석영창을 통해 플라즈마 영역으로 입사되도록 하였다. 이때 강력한 DC (direct current) 전자석에 의한 자기장은 두 개의 평행한 코일로부터 기판 표면에 수직으로 작용하여, ECR 플라즈마 여기를 위한 875Gauss에 해당되는 얇은 ECR 조건을 형성시켰다. ECR 층을 통과한 전자들은 높은 에너지를 갖고 자기장과 전기장에 의해 발생하는 전자장을 따라 기판 위에 놓여 있는 증착영역으로 도입되게 된다. 플라즈마 발생을 위한 플라즈마 가스는 상단 전자석의 석영창 부분의 가스 분사링을 통해 주입시켰고 사일렌 반응가스는 1 mm 노즐이 1 cm 간격으로 뚫려 있는 가스 분사링으로부터 주입시켰다. 플라즈마 영역 상단과 하단의 전자석 코일의 최대 전류는 185A와 125A이다. 플라즈마 영역에서 기판까지의 거리는 0~18 cm로 변화시킬 수 있으며 증착하고자 하는 위치에 고정시킬 수 있도록 하였다. ECR 플라즈마에 의한 수소화된 무정형 실리콘박막의 형성을 위해서는 수 mTorr의 진공도를 필요로 한다. 이러한 압력을 유지하기 위하여 순차적으로 연결된 turbo-molecular 펌프와 두개의 보조 펌프인 mechanical, roots blower 펌프를 사용하였으며 기본 압력을 2.0×10^{-3} Torr로 유지하였다. 플라즈마 발생가스와 반응가스로 고순도 (99.9%) 수소와 사일렌가스를 이용하였으며, 가스의 유량의 조절은 MFC (mass flow controller)를 사용하였다. 압력측정 게이지로 조업 범위가 $10^{-3} \sim 10^4$ Torr인 pirani게이지와 조업 범위가 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ Torr인 penning 게이지를 사용하였으며 압력의 조절은 throttle 밸브를 이용하였다. 수소화된 무정형 실리콘 박막을 형성하기 위하여 세척된 실리콘 기판의 표면을 질소가스로 blowing하여 수분을 완전히 제거하였다. 반응기 내부에 불순물을 질소가스로 blowing한 후 시편을 기판의 중앙에 놓고 기판의 위치가 설정한 곳에 놓이도록 조정하였다. 기판의 온도를 설정하고 반응기내 압력이 0.1 Torr가 되었을 때 turbo-molecular 펌프를 가동시켜 진공을 유지시킨 후 플라즈마 영역의 상단과 하단의 전자석에 전류를 각각 실험 조건에 맞추어 고정하였다. 플라즈마 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시킨 후 stub 튜너를 조절하여 플라즈마가 안정되었을 때 설정해 놓은 반응가스를 주입시켰다. 반응가스 때문에 불안정해진 플라즈마를 안정화하기 위하여 다시 stub 튜너를 조절하여 반사 마이크로파의 세기가 마이크로파 출력에 5% 이내의 범위가 되도록 조절하였으며 이때부터 반응시간을 측정하였다. Figure 1에는 ECR 플라즈마 시스템 및 반응기를 도시하였다.

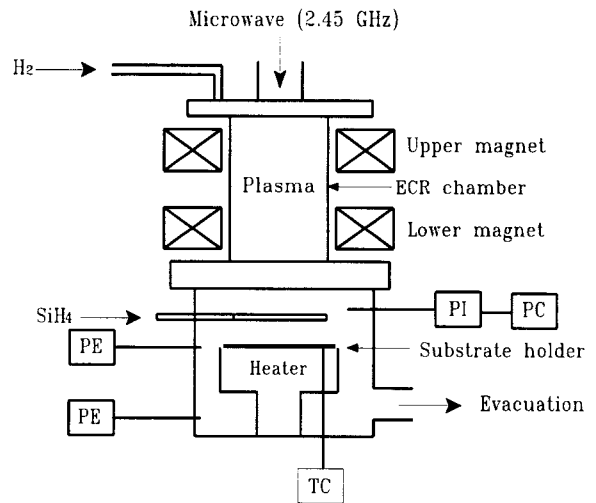


Figure 1. Schematic diagram of ECR plasma system.

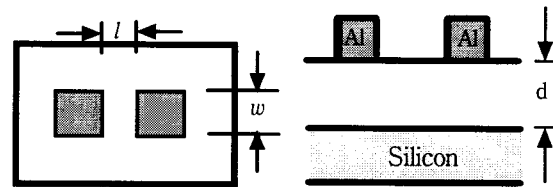


Figure 2. Shadow mask and cross-section of the metal deposited for photo-dark conductivity.

2.2. 실험 및 분석 방법

본 실험에서는 플라즈마 영역 상단과 하단의 전류를 140A와 120A로 고정하고 반사 마이크로파의 세기가 최소가 되도록 3개의 stub 튜너를 조절하여 모든 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 5% 이내가 되도록 조절하였다.

마이크로파 출력은 200 W, 기판의 온도는 200 °C, 도입되는 사일렌과 수소기체의 총 유량을 20 sccm, SiH₄/H₂기체의 희석비는 2/1~1/9 범위에서 반응기내 압력의 변화에 따라 실험하였다. 실험에 사용한 기판으로는 두께 측정과 광학 에너지는 측정하기 위하여 비 저항이 1.0~3.0 Ωcm인 인 (phosphorus)이 도핑된 Si(100) 기판에 900 Å로 열 산화시킨 기판과 비 저항이 10~20 Ωcm인 보론 (boron)이 도핑된 Si(100) 기판, coming #7059 유리기판을 사용하였다. 실리콘 기판에 중금속과 유기물을 제거하기 위하여 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O의 비가 1:1:20으로 희석시킨 혼합액을 사용하였으며, SO₄²⁻ 이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈 이온수로 충분히 세척한 후 1:20으로 희석시킨 HF 처리로 자연 산화막을 제거하였다. Coming #7059 유리기판의 무기물과 유기물을 제거하기 위하여 TCE(tri-chloro ethylene)용액, 아세톤, 메탄올에 각각 10분 동안 끓인 후 탈 이온수로 세척하였다.

박막내 수소의 함량과 결합상태를 확인하기 위하여 FT-IR을 사용하였으며 열 산화시킨 실리콘 기판에 수소화된 무정형 실리콘 박막을 증착시킨 후 단면을 SEM 측정으로부터 두께를 계산하였다. 광학적·전기적 특성을 분석하기 위하여 coming #7059 유리기판위에 수소화된 무정형 실리콘을 증착시킨 후 UV스펙트럼 분석으로 광학 에너지 갭을 구하였으며 광·امت전도 측정을 위해 Figure 2와 같이 두 개의 평행한 Al전극을 e-beam으로 증착한 후 광 전도도는 AM1에서 100 mW/cm²의 백색광을 조사하였다. 전극 사이의 간격은 0.026 cm로 일정하게 하였으며 전압을 가하여 전류

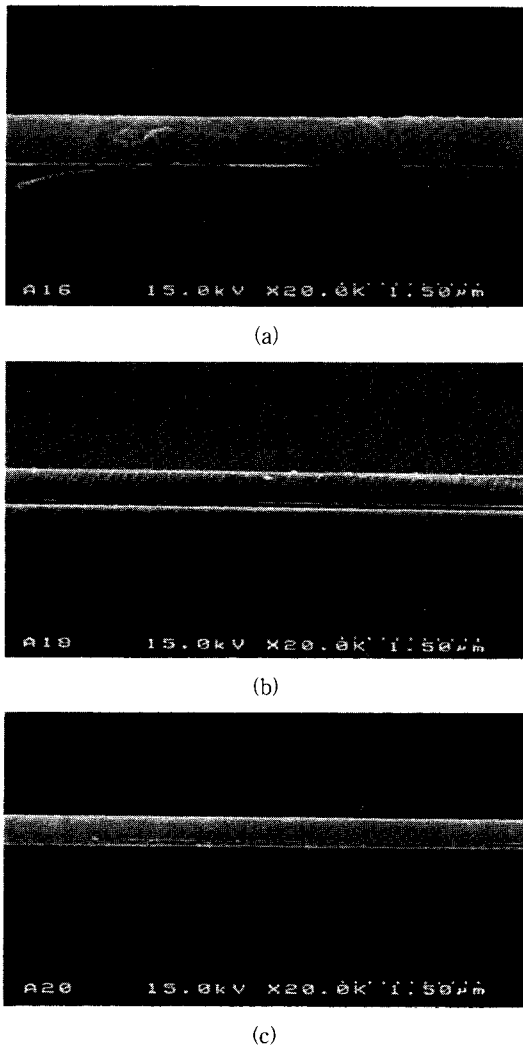


Figure 3. SEM micrographs of the a-Si:H film cross-section deposited on silicon oxide film. (a) 4.5 mTorr, (b) 8 mTorr, (c) 12 mTorr.

를 측정하고 식 (1)의 전압과 전류의 관계식으로부터 광·암 전도도를 구하였다.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{l}{wd} \quad (1)$$

여기에서 σ 는 conductivity(Ωcm^{-1}), l 은 전극간 거리(cm), w 는 전극 폭(cm), d 는 a-Si:H막의 두께(cm), V 는 voltage(V), I 는 current(A)이다.

3. 결과 및 고찰

모든 실험 조건에 대하여 실리콘 층과 수소화된 무정형 실리콘 층을 구별하기 위하여 900 Å 두께로 열 산화시킨 실리콘 기판에 막을 성장시킨 후 박막의 두께는 SEM으로 단면을 2단 배율로 확대하여 측정하였다. Figure 3은 수소와 사일렌 가스의 비가 2:1, 기판의 온도는 200 °C, 마이크로파 출력이 200 W이고 반응기내 압력이 4.5, 8, 12 mTorr인 실험 조건에서 40분 동안 증착된 수소화된 무정형 실리콘 박막의 단면을 나타내었다. 압력이 4.5 mTorr에

서 8, 12 mTorr로 증가하면서 막의 두께는 각각 640, 445, 350 nm로 4.5 mTorr인 조건보다 0.70, 0.55배 작게 나타났다. 이와 같이 압력의 증가에 따라 막 두께의 감소는 기상분해 반응의 영향이 크다. 수소 플라즈마의 기상 분해반응 메카니즘은 ECR조건에서 8.8 eV 이상의 에너지를 갖는 전자들이 수소 분자들과 충돌하여 반응성이 큰 수소이온을 생성하고 수소이온과 전자들은 사일렌 분자와 비 탄성 충돌로 1가로 하전된 전구체에 의해 막이 형성되기 시작한다. 기상에서 사일렌 분자는 2차 분해 과정을 거치며, 1차 기상 분해 과정에서 SiH^+ , SiH_2^+ , SiH_3^+ , SiH^+ , SiH_2^+ , SiH_3^+ 가 생성되고 이러한 이온과 라디칼은 증착에 영향을 주는 전구체이다. 1차 기상 분해 과정에서 생성된 이온과 라디칼들은 2차 분해 단계에서 Si_2H_7^+ , Si_2H_5^+ 와 같은 이온과 반응성이 없는 Si_2H_6 , Si_2H_7 , Si_3H_8 의 중성분자를 생성한다[14]. 따라서 반응기내 압력이 증가할수록 이온들의 평균 자유 행로가 짧아지므로 플라즈마 영역에서 이온화된 반응성이 큰 물질이 기판에 도달하기 전에 2차 분해 과정을 거치게 되고 1, 2차분해 과정에서 1가로 하전된 이온들은 전자와 충돌하여 반응성이 없는 중성분자가 형성되어 반응기 밖으로 배출되기 때문에 막의 두께가 감소되었다.

광학 에너지 갭은 무정형 박막의 광 흡수 계수와 광자 에너지로부터 에너지 간격을 결정하는 방법으로 이용되고 있다. 수소화된 무정형 실리콘 박막의 광학 에너지 갭(E_g^{opt})을 구하기 위하여 coming #7059 glass에 증착된 UV스펙트럼으로 각 파장에 따른 투과도를 측정하였다. 광학 에너지 갭의 계산은 다양한 수식 모델들에 의해 제시되고 있다[15,16]. 그러나, 보다 정확한 광학 에너지 갭을 구하기 위하여 Yoshihiro[17] 등은 새로운 모델을 적용하였다. 광 흡수 계수는 무정형 실리콘 박막, coming #7059 glass, 그리고 공기 층에 대한 투과도(T)와 반사도(R)의 함수로부터 구할 수 있다.

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

여기에서 T는 투과도, R은 반사도, d는 무정형 실리콘 박막의 두께, α 는 흡수계수이다. 식 (2)로부터 박막의 두께를 고려하여 흡수 계수를 구한 후 식 (3)에 대입하여 광학 에너지와 흡수 계수의 관계로부터 기술기와 절편에서 광학 에너지 갭(E_g^{opt})과 B값을 구하였다.

$$\alpha = (B(h\nu - E_g^{\text{opt}}))^3 / h\nu \quad (3)$$

여기에서 B는 coefficient, h는 Plank constant, ν 는 frequency이다.

본 실험 조건에서 반응기내의 압력 변화에 따른 막의 광학 에너지 갭을 계산하기 위해 coming #7059 유리기판에 수소화된 무정형 실리콘을 증착한 후 UV스펙트럼을 198~900 nm까지 0.2 nm간격으로 20회 scanning하여 측정된 투과율로부터 막 두께를 고려하여 식 (2)에 의해 계산된 흡수 계수와 광에너지와 관계를 식 (3)에서 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 태양광 에너지는 2.0~2.5 eV 영역에 해당되므로 이 영역에서 흡수 계수는 아주 중요하다. 따라서 $(\alpha h\nu)^{1/3}$ 와 $h\nu$ 의 관계로부터 2.0~2.7 eV영역의 선형화된 구간에서 광학 에너지 갭을 계산하였다.

각 실험 조건으로부터 증착된 박막의 결합 구조를 확인하고 흡광계수가 광 전도도와 광학 에너지에 미치는 영향과 수소 농도를 계산하기 위하여 단결정 실리콘 기판에 박막을 증착한 후 FT-IR 분석을 수행하였다. 수소화된 무정형 실리콘 박막을 구성하고 있는 분자의 결합 형태를 나타내는 FT-IR 스펙트럼은 크게 결합 형태에 따라 세 영역으로 나타난다. 2000과 2090 cm^{-1} 의 파수는 Si-H 결합과 $(\text{SiH}_2)_n$ 결합의 신축모드(stretching mode)를 나타내며, 840과 890 cm^{-1} 의 파수는 SiH_2 와 $(\text{SiH}_2)_n$ 의 굽절모드(bending mode),

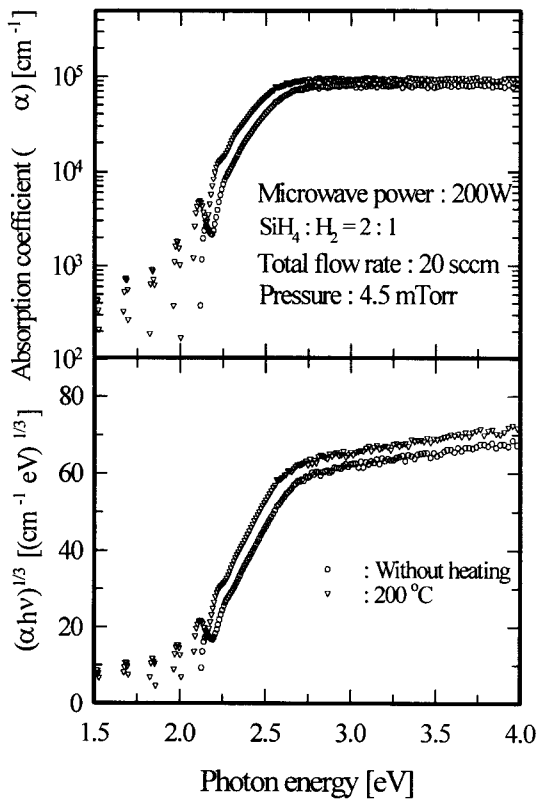


Figure 4. Absorption coefficient and $(\alpha h\nu)^{1/3}$ with photon energy of a-Si:H films.

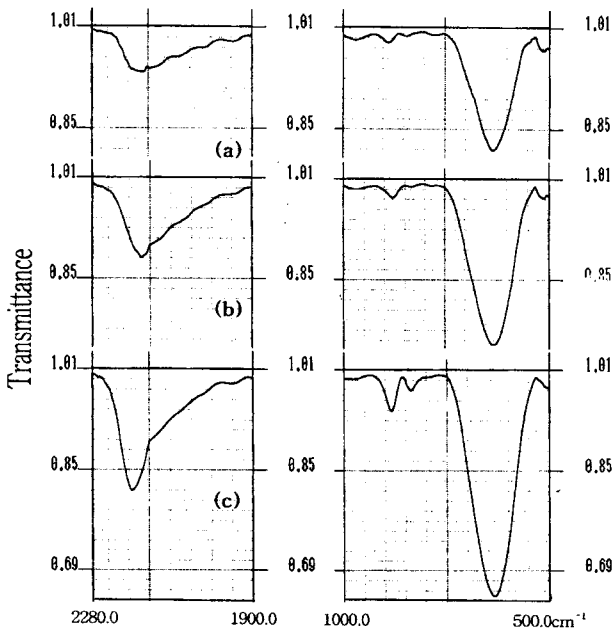


Figure 5. IR transmission spectra in the range of 2280~1900 and 1000~500 cm^{-1} of a-Si:H films with pressure. (a) 12 mTorr, (b) 8 mTorr, (c) 4.5 mTorr.

640 cm^{-1} 의 파수는 Si-H의 진동모드(wagging mode)를 나타낸다. Figure 5는 마이크로파 출력이 200 W이고 기판온도가 200 $^{\circ}\text{C}$,

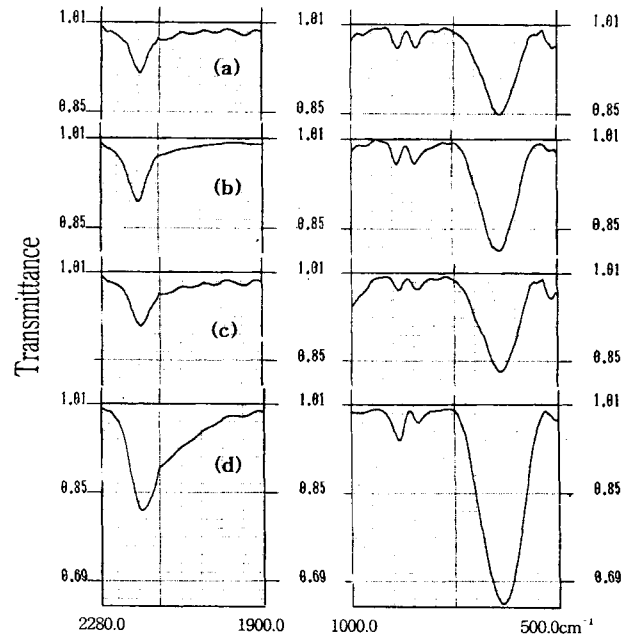


Figure 6. IR transmission spectra in the range of 2280~1900 and 1000~500 cm^{-1} of a-Si:H films with the ratio of H_2 to SiH_4 . (a) $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 2/1$, (b) $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 1/2$, (c) $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 1/4$, (d) $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 1/9$.

사이렌과 수소 기체의 희석비가 2:1, 총 유량 20 sccm인 실험 조건에서 반응기내 압력의 변화에 따라 동일한 반응시간 동안 증착된 수소화된 무정형 실리콘 박막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 반응기내 압력이 증가할수록 640 cm^{-1} 에서 Si-H의 투과율이 감소하는 경향을 보임으로써 증착 두께와 박막내에 함유되어 있는 수소의 농도가 감소함을 간접적으로 알 수 있으며 2000 cm^{-1} 에서 Si-H결합과 2090에서 Si-H₂결합을 나타내는 stretching mode 역시 투과도가 감소하고 피크의 중심이 2000 cm^{-1} 로 이동하는 경향을 확인할 수 있다. 이러한 현상으로부터 박막내 함유되어 있는 실리콘과 수소 원자의 Si-H결합이 증가하고 반면 Si-H₂결합이 감소함을 알 수 있으며, Si-H와 Si-H₂ 결합의 양은 박막내 수소농도와 광 전도도에 큰 영향을 준다.

Figure 6은 마이크로파 출력이 200 W이고 기판 온도가 200 $^{\circ}\text{C}$, 총 유량 20 sccm, 반응기내 압력이 4.5 mTorr인 조건에서 사이렌과 수소 기체의 희석비 변화에 따라 증착된 수소화된 무정형 실리콘 박막의 FT-IR 스펙트럼으로 압력 변화와 달리 수소의 양이 증가할수록 2000과 2090 cm^{-1} 에서 Si-H결합과 (SiH₂)_n결합의 신축모드는 투과도만 증가하고 피크의 중심은 2090 cm^{-1} 로 변화가 없음을 확인할 수 있다. 따라서 2000 cm^{-1} 에서 Si-H결합과 2090에서 Si-H₂결합을 나타내는 Stretching mode의 투과도가 동시에 증가함을 알 수 있다.

박막내 수소의 함량은 막의 특성을 변화시키는데 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 성장되는 막의 메커니즘을 규명하는데 중요하다. 박막내 수소의 함량을 정확히 계산하기 위하여 많은 방법들이 제시되어 왔으나 그 중 FT-IR 측정으로부터 흡수 계수를 구하여 적분하는 방법과 수소용출(hydrogen thermal evolution)방법이 많이 사용되고 있다. FT-IR 측정으로부터 투과도와 흡수 계수를 이용하여 수소농도를 계산하는 방법은 Si-H결합을 나타내는 신축모드인 2000과 2090 cm^{-1} 영역의 피크를 가우스(Gauss)함수를 사용하여 두 개의 피크로 분리한 후, 각 피크의 적분 값을 이용하는 방법과 진

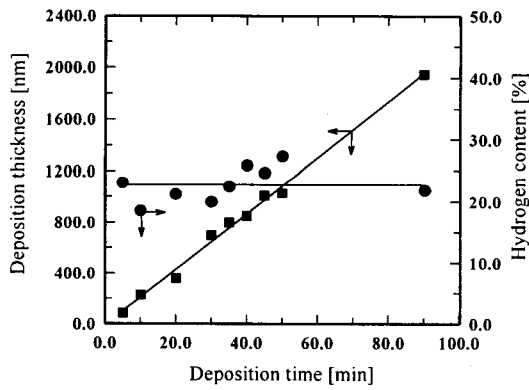


Figure 7. Effect of time on the thickness and hydrogen content of a-Si:H film prepared by ECRCVD at 4.5 mTorr, 250 °C and 15 sccm.

동모드에서 적분 값을 이용하여 수소의 농도를 구하는 두 가지 방법이 사용되고 있다. 본 실험에서는 진동모드에서의 투과도를 이용하여 식 (4), (5)로부터 각 파수에 따라 흡수 계수를 구하고, 파수로 나눈 후 면적을 적분한 값과 Si-H 밀도를 식 (5)에 대입하여 박막내 수소의 농도를 계산하였다[18]. 이때 진동모드에 포함되어 있는 Si-Si 결합의 영향을 제거하기 위하여 증착하기전의 단결정 실리콘의 투과도와 증착 후 시료의 투과도를 나누어 증착된 박막에서 투과도로 흡수 계수를 구하였다. 수소화된 무정형 실리콘 박막의 두께가 1 μm 이상인 경우, 식 (4)를 사용하여 흡수 계수를 구하고 식 (4)에서 구한 흡수 계수를 파수(ω)로 나눈 값을 적분하여 박막내 수소의 농도를 계산하였다.

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

여기에서 T₀는 0.54, α는 흡수 계수, d는 a-Si:H막의 두께(cm)이다.

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1.72 - (0.0011 \times \omega \times d)} \quad (5)$$

$$I_{640} [\text{cm}^{-1}] = \int_{\omega} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \int_{\omega} \alpha(\omega) d \ln \omega \quad (6)$$

$$= \frac{1}{d} \int_{\omega} \frac{\ln(T_0/T)}{\omega} d\omega$$

박막의 두께가 1 μm 미만인 경우 식 (4)로부터 얻은 흡수 계수를 보정하여 식 (5)에서 흡수 계수를 구한 후 식 (7)에서 수소농도를 계산하였다.

$$C_H [\%] = \frac{A_{640}}{\rho_{\text{Si-H}}} I_{640} \times 100 \quad (7)$$

여기에서 A₆₄₀ = 2.0 × 10¹⁹ [cm⁻²],

ρ_{Si-H} = 5.0 × 10²² [cm⁻³]이다.

Figure 7은 증착시간의 변화에 따라 수소화된 무정형 실리콘 박막의 두께와 수소 농도의 관계를 나타내었다. 반응기내 압력이 4.5 mTorr, 기판의 온도가 250 °C, 사일렌과 수소의 비가 2:1, 총 유량이 15 sccm, 마이크로파 출력이 400 W인 실험 조건에서 증착된 수소화된 실리콘 박막의 두께는 증착 시간이 증가에 따라 선형적으로 증가하였으며 증착 두께의 증가는 박막내에 함유되어 있는 수소 농도에 영향을 주지 않았으며 이 실험 조건에서 박막내에 함

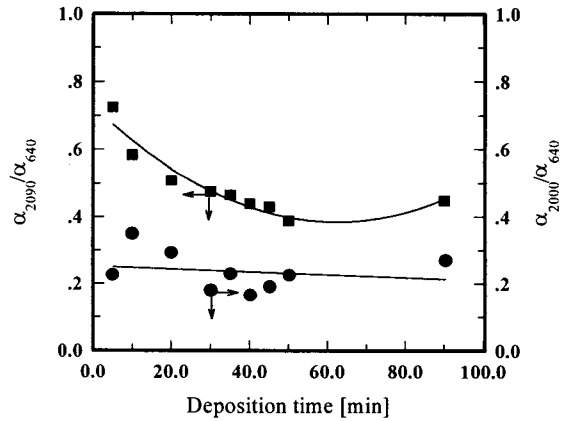


Figure 8. Variation of α₂₀₉₀/α₆₄₀ and α₂₀₀₀/α₆₄₀ as a function of a-Si:H film deposited at 200 W with deposition time.

유되어 있는 평균 수소의 농도는 22.3%로 나타났다.

Figure 5, 6으로부터 투과도가 증가하는 이유는 막의 두께 증가와 각 실험 조건에서 제조된 막을 구성하고 있는 SiH, SiH₂의 결합형태에 의해 영향을 받는다. 따라서 박막내에 함유되어 있는 수소의 농도와 흡수 계수는 동일한 막의 두께에서 상대적인 수소농도와 흡수 계수를 비교해야 하므로 정확한 박막의 두께를 고려해서 계산되어야 한다. Figure 5, 6의 FT-IR 분석으로부터 증착두께를 고려하여 640 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹, 2090 cm⁻¹에서 흡수 계수를 식 (4), (5)로부터 계산하였다.

Figure 8은 Figure 7과 동일한 조건에서 형성한 수소화된 무정형 실리콘 박막의 증착시간에 따른 결합형태의 변화를 2000, 2090 cm⁻¹에서 흡수 계수와 640 cm⁻¹의 흡수 계수의 비로 나타내었다. 반응 초기에 SiH₂결합은 SiH결합보다 많이 형성되었으며 SiH결합은 시간의 변화에 무관하게 일정한 값을 나타내었다. 그러나 SiH₂결합은 반응 초기에 많이 형성됨을 알 수 있었으며 SiH₂결합의 양이 증가할수록 광 전도도는 작아지므로 광 전도도를 증가시키기 위하여 증착시간을 30분 이상 증가시켜야 양질의 막이 형성됨을 알 수 있다.

수소화된 무정형 실리콘 박막의 제조에서 반응기내 압력의 영향을 살펴보기 위하여 총유량은 20 sccm, 기판의 온도를 200 °C로 하고 반응기내 압력을 4 mTorr에서 12 mTorr까지 변화시키면서 박막을 증착시켰다. 반응기내 압력은 분자들의 평균 자유 행로에 영향을 주므로 활성종의 밀도와 밀접한 관계가 있다. 반응기내 압력이 증가할수록 평균 자유 행로는 감소하기 때문에 수소 플라즈마에 의해 생성되는 반응성이온과 라디칼들은 기상 반응에서 재결합 반응에 의해 중성화된 분자들의 양이 증가하므로 활성화된 라디칼과 이온들의 농도에 영향을 주게 된다.

Figure 9는 수소와 사일렌 기체의 희석 비율 1/2~9/1까지 변화시켜 증착한 박막의 증착속도와 수소화된 무정형 실리콘 박막내에 함유되어 있는 수소 농도를 나타내었다. 반응기내 압력이 증가함에 따라 평균 자유 행로가 감소하여 활성 종들이 기판에 도달하기 전에 기상에서 재결합 반응으로 인하여 활성 종들의 농도가 감소하기 때문에 증착속도와 수소 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 반응기내 압력이 낮고 반응기로 도입되는 수소 기체의 양이 증가함에 따라 증착속도와 수소 농도가 감소하였다. 이러한 이유는 수소 플라즈마의 밀도가 크고 평균 자유 행로가 길어지기 때문에 반응 기체를 충분히 여기 시키고 남은 활성을 갖는 수소가이온과 라디칼들이 기판 표면에 도달하여 표면에 결합되어 있는 분자들을 식각하면서 증착이 동시에 일어나기 때문이다. 그러나 수소 기체의

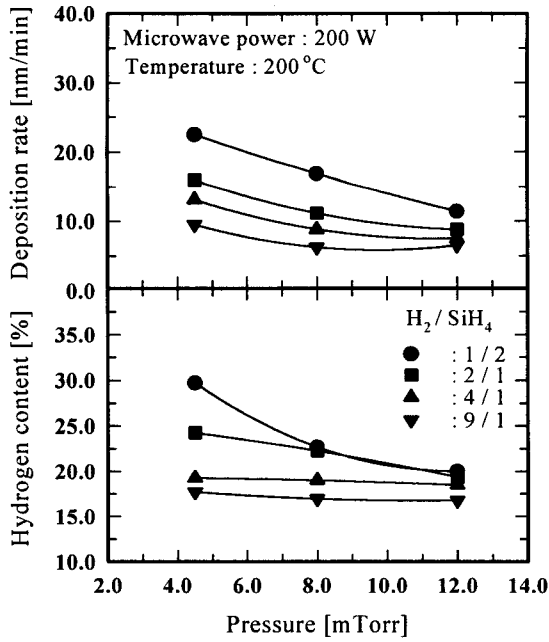


Figure 9. Effect of pressure on the deposition rate and hydrogen content of a-Si:H film.

양과 반응기내 압력이 증가할수록 증착속도와 수소 농도는 미소하게 감소하거나 일정한 값을 갖는다. 이는 수소 기체의 양이 증가하면서 이온화된 수소의 농도가 사일렌가스의 분해로 이온화된 농도보다 4배 이상 클 때 1가로 하전된 전구체는 적어도 16개의 Si 원자를 필요로 한다. 그러나 16개의 Si 원자가 1가로 하전된 분자들은 아주 작으므로 무정형 실리콘 박막은 하전되지 않은 라디칼에 의하여 증착되므로 활성화된 이온에 의해 막이 증착되기는 어렵기 때문이다. 또 다른 이유는 수소 플라즈마의 밀도가 높을수록 활성 종들과 재결합되어 중성화될 가능성이 높아서 반응성을 갖는 이온의 생성량은 제한되고, 압력이 증가할수록 평균 자유 행로가 짧아지므로 식각현상은 줄일 수 있으나 활성 이온과 라디칼의 농도가 감소하기 때문이다.

Figure 10은 $\alpha_{2090}/\alpha_{640}$ 과 $\alpha_{2000}/\alpha_{640}$ 의 비를 압력의 변화에 따라 나타내었다. 수소와 사일렌 가스의 희석 비가 1:2인 실험 조건에서는 수소 플라즈마로부터 분해된 활성종이 많기 때문에 압력의 변화에 대하여 증착된 박막내에 SiH와 SiH₂의 흡수 계수 비는 큰 차이가 없으나 수소의 희석 비가 증가할수록 동일한 압력 조건에서 각 흡수 계수는 큰 차이를 나타내고 있다. 이러한 현상은 분해된 사일렌기체의 양보다 활성화된 수소의 양이 증가하여 기상에 존재하는 SiH형태인 이온과 라디칼에 수소가 재결합하여 수소 함량이 큰 활성을 갖는 분자들에 의해 표면 반응이 진행되므로 SiH₂ 결합 형태가 증가하는 경향을 나타내었다. 높은 압력에서는 기상에서 분해된 활성 종들이 재결합 반응으로 활성 종들이 농도가 감소하여 각 흡수 계수의 차는 미소함을 확인할 수 있다. 동일한 압력에서는 수소 기체의 양이 증가할수록 SiH₂결합이 증가하므로 α_{2090} 의 흡수 계수는 높게 나타났다.

수소화된 무정형 실리콘막은 결합구조가 단거리에는 규칙성을 갖으나 장거리 질서가 결여되어 에너지 준위의 결정에 영향을 주는 원자간 결합거리와 결합각이 일정하지 않다. 수소화된 무정형 실리콘내에 존재하는 수소의 농도와 미결합수는 valence band에서 conduction band로 전자가 이동하는데 local level로 작용하여 전기 전도도를 저하시킨다. 즉 막내에 존재하는 Si-H₂ 결합의 증가는 수소의 농도와 local level을 증가시켜 local level사이를 양자 터널

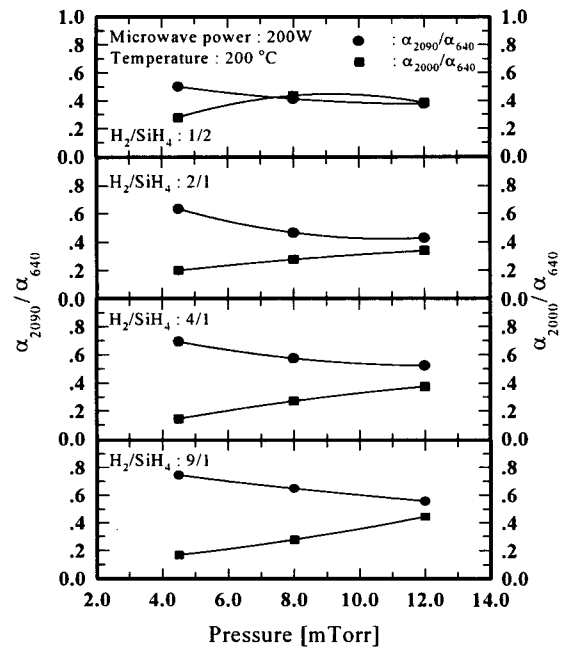


Figure 10. Variation of $\alpha_{2090}/\alpha_{640}$ and $\alpha_{2000}/\alpha_{640}$ of a-Si:H film deposited at 200 W as a function of pressure.

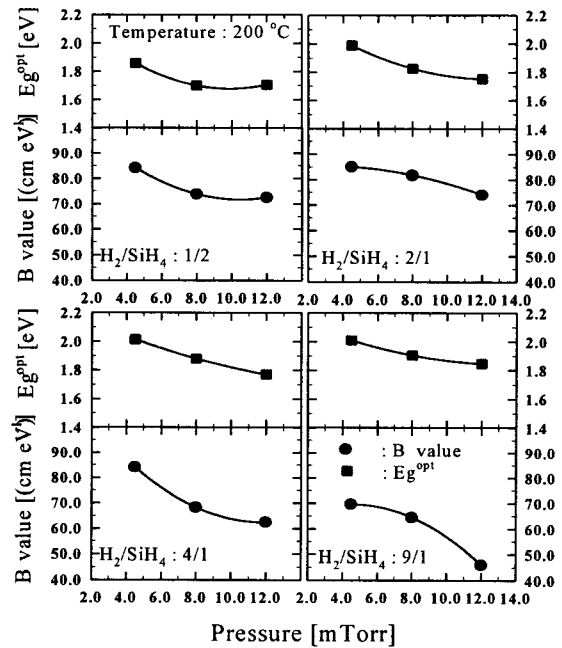


Figure 11. Optical energy gap and B value with the ratio of H₂ to SiH₄ as a function of pressure.

현상으로 전자가 뛰어서 이동하는 전자전달 속도를 느리게 한다. 따라서 동일한 무정형 실리콘 막이라도 막내 수소의 농도와 미결합수에 따라 광학 에너지 갭의 범위가 다르므로 막의 특성을 결정하는데 실험 변수는 중요하다.

Figure 11은 UV측정으로부터 Figure 4에서 계산된 광학 에너지 갭과 B값을 압력 변화에 따라 나타내었다. 그림에서 광학 에너지 갭은 2.0~1.7 범위의 값을 갖으며, 압력이 증가할수록 SiH결합 양이 증가하므로 막의 밀도가 증가하여 치밀한 막이 형성되기 때문

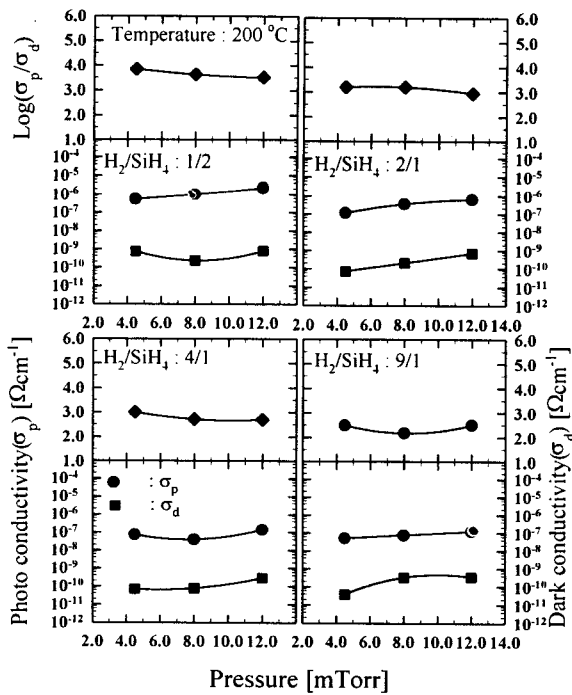


Figure 12. Photo-dark conductivity and sensitivity with the ratio of H₂ to SiH₄ as a function of pressure.

에 감소하는 경향을 보였다. 수소/사일렌 기체의 비가 증가할수록 막내에 수소 농도는 감소하지만 SiH결합에 비하여 SiH₂결합 양이 증가하므로 광학 에너지 갭은 증가하였다. 또한 낮은 압력에서 수소 기체의 양이 증가할수록 이온화된 수소이온의 증가로 식각현상이 일어나 박막내에 형성된 미결합수의 양이 많아지므로 local level의 증가와 전자 전달을 방해하는 트랩으로 작용하여 수소/사일렌 기체의 비가 낮은 조건보다 광학 에너지 갭이 증가하는 것으로 나타났다.

Figure 12는 압력의 변화에 따른 광·압 전도도와 광·암전도도의 비인 광감도를 나타내었다. 광 전도도는 Figure 10에 나타난 2000 cm⁻¹에서의 흡수 계수와 같은 경향을 나타내고 있다. 압력이 증가할수록 SiH결합이 증가하지만 재결합 반응으로 생성된 분자량이 큰 이온들이 기판표면과 반응하여 균일하지 않은 박막이 형성되어 암전도도가 증가하여 상대적으로 광감도는 감소하였다. 수소/사일렌 기체의 비가 클수록 Figure 6에서 확인한 바와 같이 SiH결합과 SiH₂결합의 투과도가 동시에 증가하므로 상대적으로 막내에 SiH₂결합이 많이 존재하고 미결합수가 증가하여 광 전도도는 낮아졌으며, 수소 기체의 양이 증가할수록 식각현상에 의해 이 일어나 표면 조도의 증가로 암전도도가 증가하여 광감도는 감소하였다.

4. 결 론

ECRCVD방법을 이용하여 압력 변화에 따라 수소화된 무정형 실리콘 박막을 증착하고 물리·화학적 특성과 전기적 특성과의 상관관계로부터 양질의 박막을 형성할 수 있는 최적 조건을 얻었다.

1) 동일한 실험 조건에서 증착시간에 따른 막의 두께는 선형적으로 증가하고 막내에 함유된 수소의 농도는 일정하지만, 반응시간이 30분 이하인 경우 막내에 SiH₂결합이 SiH결합보다 많이 포함되어 광전도도를 저하시킬 수 있다.

2) 반응기내 압력은 낮을수록 평균 자유 행로가 길어지기 때문에 기상에서 재결합 반응을 줄일 수 있어 증착속도와 수소농도는

증가하였다.

3) 압력이 증가할수록 SiH결합이 증가하여 광학 에너지 갭을 줄일 수 있었으나 암전도도의 증가로 광감도는 감소하였다.

4) 일반적인 CVD법에 의해 제조된 무정형 실리콘 박막은 증착속도가 증가함에 따라 수소농도, 광학 에너지 갭, 막내 SiH₂결합이 증가하여 광전도도는 저하되나 ECR플라즈마에 의해 제조된 막은 증착속도가 증가함에 따라 전기적 특성은 향상되었고, 모든 실험 조건에서 형성된 박막에 대하여 광 전도도는 α₂₀₀₀/α₆₄₀의 값에 비례하였으며 막내 수소농도가 24%, 광학 에너지 갭은 1.85, 광감도는 4.0으로 낮은 압력 범위에서 높게 나타났다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, "Handbook of Plasma Processing Technology(Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions)", Noyes Publications, (1990).
2. M. Kitagawa, K. Mori, S. Ishihara, M. Ohno, T. Hirao, Y. Toshioka and S. Kohiki, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3269(1983).
3. Y. Hishikawa, S. Tsuda, K. Wakisaka, and Y. Kuwano, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4227(1993).
4. D. Caputo, G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M. C. Rossi, G. Conte, G. Nobile, and G. Fameli, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 4227(1993).
5. Longeway P. A., Estes R. D. and Weakliem H. A. : *J. Phys. Chem.*, **88**, 73(1984).
6. T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayara, M. Hirose, and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 600(1984).
7. K. Kobayashi, M. Hayama, S. Kauamoto, and H. Mike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 202(1987).
8. T. Watanabe, K. Azufumi, M. Makatani, K. Suzuki, T. Sonobe and T. Shimada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1805(1986).
9. M. Kitagawa, S. I. Ishihara, K. Setsune, Y. Manabe, and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 231(1987).
10. Y. Nakayama, M. Kondoh, K. Hitsuiishi, and M. Zhang, and T. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2297(1990).
11. J. M. Essick, F. S. Pool, and Y. H. Shink, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 521(1992).
12. B. J. Jeon, M. S. Kang, J. Y. Kim, Y. S. Koo, T. H. Lim, I. H. Oh, C. An, and I. H. Jung, *J. Materials Chemistry and Physics*, **51**, 152(1997).
13. B. J. Jeon, M. S. Kang, J. Y. Kim, T. H. Lim, I. H. Oh, C. An, and I. H. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**, L986(1997).
14. B. A. Scott, J. A. Reimer and P. A. Longeway, *J. Appl. Phys.*, **54**, 6853(1983).
15. F. Demichelis, E. Mezzetti, A. Tagliaferro, and E. Tresso, *J. Appl. Phys.*, **59**, 611(1986).
16. R. V. Kruzelecky, C. Ukah, D. Rakanski, and S. Zukokynski, *J. Non-cryt. Solids*, **103**, 234(1988).
17. H. Yoshihiro, N. Noboru, T. Shinya, N. Shoichi, K. Yasuo, and K. Yukinori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L108(1991).
18. M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Physical review*, **B16**, 3556(1977).