<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 2, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.2.039

수소 가스 분율(H_2/H_2+SiH_4)에 따른 비정질 실리콘 박막의 표면 및 구조 분석

권진업*

한국 폴리텍II대학 인천캠퍼스 신소재응용학과

Surface and Structural Features of a-Si Thin Films Prepared by Various H_2/H_2+SiH_4 Dilution

Jin Up Kwon*

Dept. of Advanced Material Eng., Incheon Campus Korea PolytechnicII College

(Received February 14, 2011 ; revised April 8, 2011 ; accepted April 29, 2011)

Abstract

Amorphous silicon thin film was deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Each films were prepared in different dilution in the chamber gas. As a result, silicon crystallites and crystal volume fraction was increased with raising the hydrogen dilution in the gas and optical band gap was decreased. Increase of the hydrogen contents in the chamber affected on surface roughness. In this study, thickness and surface roughness of the a-Si thin film by different hydrogen dilution was investigated by various techniques.

Keywords: PE CVD, XRD, a-Si, Optical bandgap, AFM

1. 서 론

반도체는 현 시대를 살아가는 우리의 일상에 매우 밀접한 관계를 이루며 비약적인 발전을 거듭해 왔다. 그중에서도 Si 기판위에 매우 미세한 회로를 집약시킨 집적 소자는 산업의 전반적인 구조를 변화시키는 동시에 새로운 과학 기술의 등장을 야기시켰다. 이에 따라 실리콘의 반도체로서의 응용 가능성은 다양한 산업 분야에서 다루어져 왔으며, 이로 인해 기술 경쟁은 실로 치열하게 이루어져 왔다¹⁻³⁾. 실리콘은 지구상에서 가장 흔하게 구할 수 있는 원소로서 실리콘 기반 반도체 기술은 반도체 산업의 근간을 이루고 있다고 할 수 있다. 다양한 범위에서 이용되는 실리콘은 LED(Light Emitting Diode), LD(Laser Diode) 등과 같은 광학소자(optoelectronics)에서도 응용될 수 있다^{4,5)}. 특히 최근

에는 신재생에너지에 대한 관심이 높아짐에 따라 비정질 실리콘 박막을 이용한 차세대 태양전지에 대한 관심과 연구가 증가하고 있다. 실리콘 박막 태양전지의 집광층에 대한 연구는 태양전지의 효율 향상과 매우 밀접한 관련을 가지고 있다. 외부로부터 입사된 빛이 태양전지 내부에서 산란을 하기 위해서는 표면형상의 특성이 매우 중요하게 작용한다. 입사된 빛은 표면의 형상에 따라 산란, 반사 혹은 투과를 하게 되며, 집광층 내부에서 얼마나 빛을 수 집하느냐(light trapping)에 따라 그 태양전지의 전체 효율이 좌우된다. 따라서 집광층의 표면형상 조절은 박막형 태양전지의 효율향상 부분에 있어 굉장히 중요한 요소중의 하나로 자리잡고 있다. 박막형 실리콘 태양전지에서는 특히 PECVD 기법을 이용한 비정질 실리콘 박막 증착법이 주로 사용되고 있다. 그러나 공정 조건에 따른 표면형상 및 거칠기에 따른 연구는 아직 부족한 실정이다. 이러한 연구는 플라즈마 에칭, 플라즈마 표면 개질 등 여러 가

*Corresponding author. E-mail : kju451@kopo.ac.kr

지 분야에서 응용될 수 있다. 본 연구에서는 수소 가스의 유량을 조절하여, 플라즈마 밀도를 변화시켜 이때 증착된 비정질 실리콘 박막의 구조적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험 및 분석 방법

본 연구에서는 플라즈마 활성화 화학증착법(PECVD)을 이용하여 상온에서 실리콘 단결정 웨이퍼(wafer)와 슬라이드 글라스 위에 비정질 실리콘 박막을 증착하였다. 웨이퍼와 슬라이드 글라스는 표면의 유기물 제거를 위하여 아세톤, 에탄올과 황산을 이용하여 세척하였으며, Si 웨이퍼는 SiO_2 제거를 위하여 HF를 이용해 추가 세척을 하였다.

Table 1. Process parameters

Deposition parameter	Experimental conditions	Unit
H_2	95~99	sccm
SiH_4	5~1	sccm
Substrate	Si (100), Glass	
RF Power	100	W
Substrate Temperature	R.T.	
Deposition Time	1	Hour
Background Pressure	1×10^{-6}	Torr
Working Pressure	3.5×10^{-2}	Torr

가스 주입 전 챔버내의 압력은 1×10^{-6} Pa이었고 공정중의 챔버내 압력은 3.5×10^{-2} Pa를 유지하였다. 기판 표면의 세정과 플라즈마의 안정화를 위하여 10분간 예비 스퍼터링을 실시하였다. 챔버 내의 가스 유량은 수소가스의 분율을 95%에서 99%까지 조절하여 상온에서 증착하였으며, 이때의 공정 조건을 표 1에 나타내었다. 박막의 두께는 주사전자 현미경(Scanning electron microscopy, Hitachi S-4300SE)을 이용해 측정하였으며, 박막의 결정화도와 구조적 분석을 위해서 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Philips X'pert PRO MRD)가 이용되었다. 박막의 밴드갭 구조 변화 파악을 위해 UV-visible spectrometer(Shimadzu UV-2101)를 이용하였으며 표면 거칠기를 통해 표면특성을 알아보기 위해 원자현미경(Atomic force microscopy)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

그림 1에서는 H_2 가스와 SiH_4 혼합가스에 대한 H_2 가스의 분율을 95%에서 99%로 변화시킴에 따라 나타나는 Si:H 박막의 XRD 스펙트라 결과를 나타내었다. 각 샘플들은 28.4° 근방에서 넓은 폭의 Si (111) 면의 회절 피크를 나타내었다. 수소의 분율이 증가함에 따라 피크의 형태가 더욱 예리해 졌으며

Fig. 1. Enlarged (111) XRD peaks of the spectra. The films were prepared with (a) 95 (b) 97, (c) 99% of hydrogen dilution, (d) shows the change of crystallites size by controlling the hydrogen dilution.

이는 결정화도가 증가하고 있다는 사실을 보여준다. 박막내 결정의 크기는 그 피크의 반치폭 으로부터 Scherrer equation (1)을 통하여 얻어낼 수 있다⁶⁻⁸⁾.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

여기서 B는 나노 결정질 실리콘 피크의 반치폭 (FWHM)을, λ 는 XRD 타겟의 파장(Cu K α , $\lambda = 1.5406$)을 나타낸다. 그림 1에서는 (111) 면에 해당하는 각 회절 피크를 fitting하여 반치폭을 계산, 결정의 크기를 나타내었다. 결정크기는 95%에서 3.2 nm, 96%에서 3.4 nm, 97%와 98%에서 3.5 nm 와 4.2 nm를 나타내었으며 99%에서는 7.8 nm의 결정크기를 각각 나타내었다. 이와 같은 XRD 분석 결과를 통해 결정화도와 결정 크기가 챔버 내부의 수소함유량이 커짐에 따라서 증가함을 확인할 수 있었다.

3.2 UV-visible 분석

그림 2는 UV-visible 스펙트럼의 결과이다. 각각의 샘플의 UV-visible 스펙트럼 결과를 얻어 이를 Tuac's plot 방법을 적용하여 계산함으로써 그 박막의 광학적 밴드갭을 얻어낼 수 있다. 우선 박막의 투광 스펙트럼 및 박막의 두께를 이용하여 다음 식 (2)로부터 흡수 계수를 구하였다^{9,10)}.

$$\frac{I}{I_0}(\text{transmittance}) = e^{-at} \quad (2)$$

위 식에서 I는 투과된 빛의 세기, I_0 는 입사 빛의 세기, t는 박막의 두께를 나타내며 이 값들을 통해 흡수계수 a를 이끌어 낼 수 있다. 흡수계수 a는 광학적 밴드갭(E_g)과 다음과 같은 상관관계를 가진다⁹⁾.

$$a^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Fig. 2. The square of the absorption coefficient versus incident photon energy of the nc-Si films.

여기에서 A는 재료의 굴절률과 전자 및 정공의 유효질량과 상관된 상수를 나타내며, $h\nu$ 와 E_g 는 각각 광자에너지와 광학적 에너지 밴드갭을 나타낸다. 여기서 h는 Plank 상수, ν 는 입사빛의 진동수이다.

그림 2에 나타난 바와 같이 챔버내 수소 분율을 95에서 99%로 증가시킴에 따라서 박막의 광학적 밴드갭은 2.19에서 1.95 eV로 감소하였다. 결정의 크기가 5 nm 이하로 작아질 경우 그 물질의 밴드갭은 공간적인 제약효과에 의해 벌크물질의 상태보다 더 증가한다고 알려져 있다. 이를 양자 제한 효과(quantum confinement effect)라고 한다¹⁰⁾. 수소 분율이 95%일 경우에는 XRD 결과에서 결정크기가 약 3.2 nm임을 알 수 있다. 이때의 밴드갭은 실제 수소화된 비정질 실리콘의 밴드갭이라고 알려진 1.7 eV보다 큰 2.19 eV로 관찰되어 진다. 이 결과는 결정의 크기가 5 nm 이하이므로 양자제한 효과를 일으켜 나타난 것이라고 생각할 수 있다. 수소 분율이 점점 증가함에 따라서 결정의 크기는 5 nm 이상으로 증가하고, 이에 따라서 96%에서는 2.18 eV, 97%에서는 2.11 eV, 98%에서는 2.10 eV 그리고 99%에서는 1.95 eV로 점점 낮아졌다. 이는 비정질 박막내 실리콘 결정의 크기와 결정 분율의 증가로 인한 밴드갭의 감소를 나타내 준다. 이와같은 결과는 X-선 분석 결과와 수소 분율이 증가함에 따른 결정 크기의 증가에 대한 설명과 비슷한 경향성을 나타내어 준다.

3.3 SEM, AFM 분석

표면의 형상과 증착 형태를 확인하기 위하여 SEM과 AFM을 사용해 측정을 하였다. 그림 3은 수소화된 비정질 실리콘 박막의 SEM 단면사진이다. 이 결과에서는 실리콘 결정들이 웨이퍼 기판위에 수직 방향으로 주상(columnar) 구조를 형성하며 성장하는 것을 볼 수 있다. 이 주상구조는 poly-Si에서 볼 수 있는데 박막형 태양전지의 효율을 높이는데 매우 효율적인 구조로 알려져 있다. SEM 단면사진으로부터 결정성장 형태를 볼 수 있었으며, 챔버내 수소 분율이 95%에서 99%로 증가함에 따라서 박막의 두께가 450 nm에서 150 nm로 점점 얇아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 챔버 내부에 들어가는 source gas인 SiH_4 의 상대적인 양이 수소 분율이 증가함에 따라서 줄어들기 때문인 것으로 사료된다.

그림 4는 수소화된 비정질 실리콘 박막의 AFM 이미지이다. 챔버내 수소 분율이 95%일 때는 표면이 매우 매끄럽게 작은 결정들로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 수소 분율이 97%인 경우에는 결정이 점점 성장하는 것이 보인다. 중간정도 크기의 입

Fig. 3. SEM image of nc-Si:H thin films. The films were deposited at gas dilution of (a) 95%, (b) 97%, (c) 99%, respectively.

Fig. 4. AFM surface image of the nc-Si:H thin films. The films were deposited at gas dilution of (a) 95%, (b) 97%, (c) 99%, respectively.

자들이 곳곳에 성장하기 시작하며 국부적인 영역에서 결정이 뭉치는 것을 확인할 수 있다. 수소 분을

이 99%가 되었을 때는 표면의 결정이 조대해지고 증착된 샘플중 가장 큰 결정이 생겼을 것으로 보여

Fig. 5. Surface roughness value (RMS) and film thickness of the thin films by different hydrogen dilution.

진다. 이는 수치적인 Rms(root mean square) 거칠기 값으로도 비교할 수 있는데, 그림 5에서는 SEM 분석으로부터 얻어진 박막두께 결과와 RMS 값을 수소 분율의 변화에 따라 그래프로 도시하였다. 챔버내 수소량이 95%일 때 1.332 nm, 97%일 때 8.916 nm 그리고 99%일 때 13.718 nm를 나타내었다. 이것은 챔버내 수소 함유량이 증가할수록 박막의 거칠기 값이 증가하였음을 보여주고, 결정의 크기가 커지며 결정화도가 증가함에 따라서 박막 표면도 그와 함께 많은 굴곡을 만들어 내는 것이라고 사료된다. 따라서 증착된 막 표면의 굴곡 및 분포를 충분히 조절할 경우 표면 텍스처링 및 표면개질에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 기대된다¹¹⁾.

4. 결 론

PECVD 기법을 이용해 제조한 실리콘 박막 샘플의 챔버내 수소 유량을 95에서 99%로 조절하여 플라즈마 밀도를 변화시켰으며, 이에 따라 증착된 수

소화된 비정질 실리콘 박막의 내부 구조 및 표면 형상이 변하였다. 박막 내 결정 크기가 수소 분율이 커짐에 따라 증가하였고 결정화도도 증가하는 것을 확인하였다. 또한 챔버내 수소분율이 높아짐에 따라서 광학적 밴드갭의 감소가 일어났다. 이 결과는 수소 분율이 높아짐에 따라 결정 크기가 커진다¹²⁾는 결과를 잘 뒷받침 해 준다. 또한 박막의 표면은 수소 함유량이 높아짐에 따라 굴곡이 심하게 나타나 거칠기가 증가하는 현상을 보였다. 이에 따라 거칠기가 증가할수록 표면에서의 빛의 굴절, 산란 현상들이 더욱 잘 일어날 것으로 예상된다.

참고문헌

1. R. I. EuiJae, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 42 (2009) 208.
2. V. Varrun Kova et al., Vacuum, 84 (2010) 123.
3. T. Q. Trung et al., Journal of Physics: Conference Series, (2009) 187.
4. L. T. Canham, J. Appl. Phys., 82 (1997) 909.
5. A. G. Cullis, L. T. Canham et al., J. Appl. Phys., 82 (1997) 909.
6. B. Drevillon, M. Toulemonde, J. Appl. Phys., 58 (1985) 535.
7. C. Suryanarayana, X-Ray Diffraction - A Practical Approach, Plenum Press, New York and London, (1998) 153.
8. J. H. Shim et al., Thin Solid Films, 503 (2006) 55.
9. J. I. Pankove, Optical Process in Semiconductor, Dover, New York (1975).
10. M. Ruckshloss, O. Ambacher, S. Veprek, J. Lumin., 57 (1993) 1.
11. A. V. Shah, Prog. Photovolt: Res. Appl., 12 (2004) 113.
12. A. Matsuda et al., Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 1061.