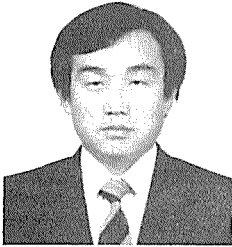


최신 전자재료의 동향

— 아몰퍼스 실리콘에 관하여 —



韓 民 九

서울대 電氣工學科 教授 / 工博

반도체 재료는 1948년, 초기의 게르마늄에서 실리콘으로 대체되면서 대명사로 불리고 있다. 미래의 재료로서 光素子나 GaAs의 응용도 현재 연구중이며 괄목할 만한 성과가 있다. 실리콘 중에서도 아몰퍼스 실리콘에 대한 장점으로는 우수한 광전도 및 광흡수 계수로 저렴하게 공급이 가능할 전망이다.

1. 서 론

1948년에 미국의 벨 研究所(Bell Telephone Laboratories)에서 게르마늄(Germanium)을 이용한 다이오드와 트랜지스터가 개발된 이래 반도체 공업은 수십만개 또는 100만개 이상의 트랜지스터를 1cm² 미만의 면적에 부착할 수 있는 VLSI(Very Large Scale Integration) 또는 ULSI(Ultra Large Scale Integration)로 발전을 하였다.

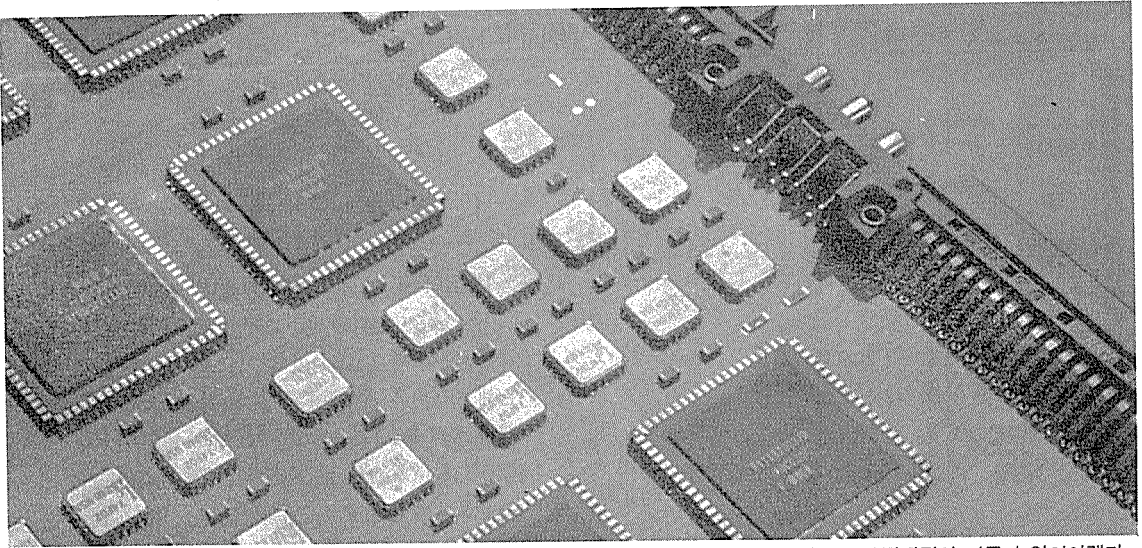
반도체 재료로서 初期에 사용되던 게르마늄은 실리콘으로 대체되면서, 오늘날 실리콘은 반도체의 대명사처럼 불리우고 있다. 물론 光素子 및 초고주파분야에서 GaAs의 응용은 괄목할만 하나 반도체 제품의 거의가 실리콘이라 하여도 과언이 아니겠다.

전술한 실리콘, GaAs 및 게르마늄 등 우리가 익히 들어온 반도체 재료들은 結晶質(Crystalline) 구조를 갖고 있다. 일반적으로 固體는 結晶質과 非結晶質(Non Crystalline)으로 분류할 수 있는데, 결정질은 원자 또는 분자가 규칙있게 주기적으로 배열되고 있고, 비결정 물질은 원자 또는 분자가 무질서(Random)하게 배열되어 있다. 따라서 結晶質에서는 장거리질서(Long Range Order)가 존재하나 非結晶質에서는 단거리질서(Short Range Order)만이 존재한다. 결정질 실리콘과 비결정질 실리콘의 원자배열의 개관을 그림 1에 표시하였다.

결정질 실리콘은 원자배치가 엄밀하게 규칙적으로 배열되어야 하기 때문에 제조공법이 까다롭고 또한 純度가 높아야 하는데, 비결정질 실리콘은 많은 결함(Defect)이 본질적으로 존재하고 純度가 문제가 안되므로써 단결정 반도체에 비하여 제조업의 여러 제약이 없어진다.

또한 실리콘의 경우, 결정질 실리콘의 Wafer Size가 제한을 받으나, 비결정질 실리콘은 면적의 제한이 거의 없다.

비결정질 반도체는 그림 1에서 본 바와 같이



美·日에서는 아몰퍼스실리콘을 집중적으로 연구, 국내에서도 점진적인 연구가 있어야겠다.

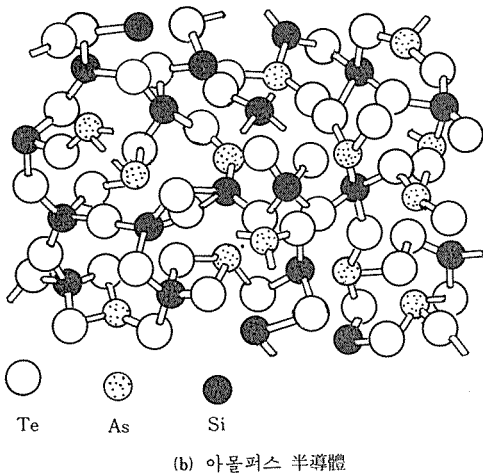
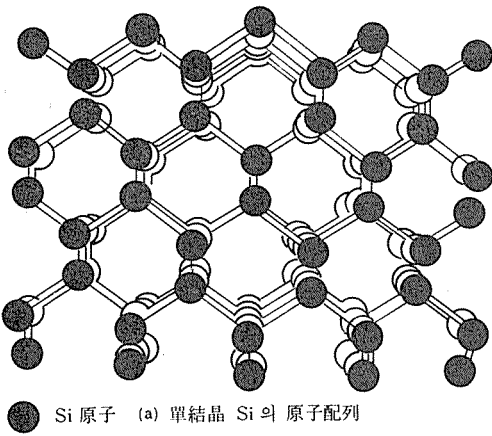


그림 1. 결정질 실리콘과 비결정질 실리콘의 원자배열의 개관

원자의 배열은 無定形 상태이기 때문에 아몰퍼스(Amorphous) 반도체라고도 불리우는데 대표적인 재료가 수소화된 아몰퍼스 실리콘(Hydrogenated Amorphous Silicon, 이하 a-Si:H 라 약함)인데, a-Si:H는 광전도도(Photo Conductivity)가 우수하고, 광흡수계수(Optical Absorption)가 결정질 실리콘보다 10배이상 크기 때문에, Image Sensor, 태양전지, TV Camera의 영상소자, 복사기의 드럼, Laser Printer의 드럼, Flat Panel Display의 Driving Circuit 및 박막형 트랜지스터(Thin Film Transistor) 등에 널리 이용될 수 있다. 또한 1970년대 중반에 개발된 재료이기 때문에 결정질 반도체가 1950년대 개발되어서 그 물질들이 충분히 알려진 것에 반해, a-Si:H는 아직도 규명되지 않은 분야가 많아서, 앞으로 재료의 특성과 소자의 응용이 증가될 전망이다. 本稿에서는 a-Si:H의 제조법, 특성 및 응용을論하고자 한다.

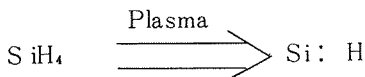
2. a-Si:H의 제조방법 및 특성

아몰퍼스 실리콘은, 결정질 실리콘이 막대한 시설과 에너지의 소비를 요하는데 비하여, 비교적 간단하게 제조될 수 있다. 그러나 대량생산 기술 및 통일된 제조법은 결정질 실리콘처럼 잘 定立되지는 않고 있다.

아몰퍼스 반도체는 그림 1에서 본 바와 같이

무정형 상태에서 생기는 Dangling Bond(원자끼리 제대로 연결되지 않아서 생기는 결합)를 제거하여야 하는데, 수소원자를 실리콘 원자에 결합시킴으로써 Dangling Bond를 줄여야한다. 따라서 수소화된 아몰퍼스 실리콘이라 칭하고 있다. a-Si:H는 Thermal Evaporation을 통해서도 제조가 가능하다. 즉 실리콘 결정은 수소 분위기에서 증착하여 수소원자와 실리콘 원자를 결합할 수 있고, 또한 Sputtering, Classical CVD, Electron Beam 등 여러 가지 방법이 가능하다, Sputtering 방법은 Ion의 Bombardment로 인해서 a-Si:H Film의 表面에 많은 Defect를 유발하여 질이 저하되고, CVD 및 Thermal Evaporation 등은 수소원자의 결합도가 좋지 않은 것으로 알려지고 있다.

가장 우수하고, 널리 사용되는 제조법이 Glow Discharge 방법인데, 1969년에 영국의 Chittik 이 Si사이렌(SiH_4) 가스를 이용하여 Intrinsic(진성) 아몰퍼스 실리콘을 개발하고 1974년에 영국 Dundee대학의 Spean교수가 도우핑에 성공하여서 P-N Junction을 만들 수가 있었다. Glow Discharge法은 전극 양단에 전원을 연결하여서 생기는 플라즈마 상태에서 사이렌을 화학적으로 분해하여서 필름을 증착하는 방법이다. 이것을 간단히 표시하면



즉 사이렌의 수소원자가 실리콘의 원자에 들어가면서 Dangling Bond를 줄일 수가 있겠다. 따라서 Glow Discharge 방법을 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)이라고도 칭한다.

PECVD法에서 중요한 변수는 Plasma의 발생방법, Plasma의 Power, 기관의 온도 등인데 Plasma의 발생은 DC(Direct Current)와 RF(Radio Frequency)의 2가지 방법이 있는데, RF방법이 우수하다고 알려졌다. RF의 주파수는 13.5MHz로 통일이 되어있다. RF방법이 DC法보다 필름의 균일성 및 재생성이 우수하여 최근에는 RF Glow Discharge가 아몰퍼스 실리콘의 제조時 가장 많이 쓰이고 있다.

그림 2와 3은 RF Glow Discharge의 개략도인데 그림 3은 증착을 수직으로 하여서 불순물이 증착시에 감소되도록 설계한 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 도우핑은 포스파인(PH_3)과 다이보레인(B_2H_6)을 이용하고 있다.

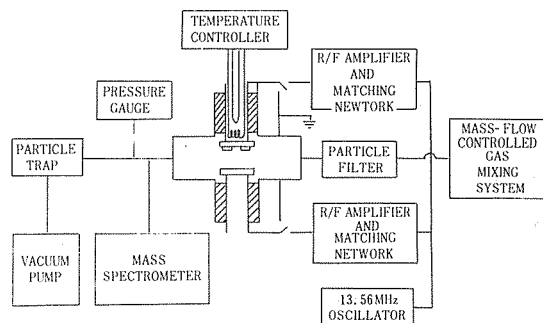


그림 2. Capacitively coupled glow discharge deposition system designed by Kinghts

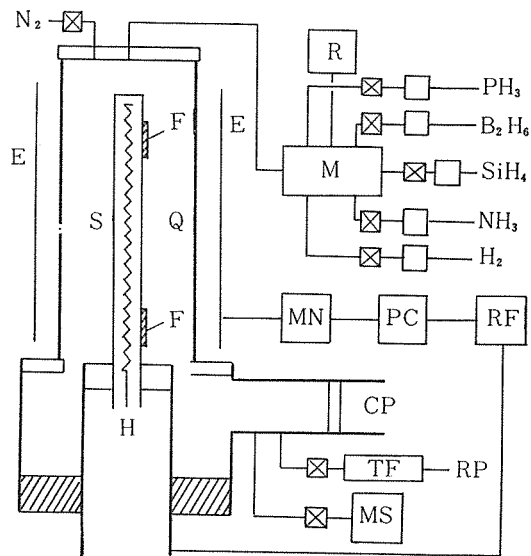


그림 3. Vertical glow discharge deposition system used at the Dundee laboratory. [S] specimen holder; [H] electrically insulated heater; [Q] quartz enclosure; [E] external rf electrodes; [F] rotatable "flaps" for shading during run; [M] mixing chamber; [R] reservoir for pre-mixing of gases; [MN] matching network; [PC] power controller; [RF] rf generator; [CP] cryo-pump; [TF] tubular furnace; [RP] rotary pump; [MS] mass spectrometer

RF Glow Discharge에서의 Plasma Power 는 0.1~0.5W/cm² 정도로써, Electrode의 크기가 지름이 10cm² 정도라면 100Watt의 RF Generator로써 충분하다. a-Si:H는 필름이 증착되기 때문에 기판(Substrate)이 필요하다. 기판으로는 Stainless Steel, ITO(Indium Tin Oxide)가 Coated된 유리, Tin Oxide(SnO₂) Coated된 유리들이 널리 쓰이는데 Al기판은 Plasma 상태에서 사이렌과 반응이 있을 가능성이 있고 해서 별로 쓰이지 않고 있다. 기판의 온도가 수소원자의 실리콘 원자와의 결합도에 많은 영향을 주어서 기판의 온도에 따라서 Bandgap과 광흡수 계수가 변화한다. 그림 4에서 보는 바와 같이 기판온도가 210°C에서 415°C까지 증가하면 광흡수 계수가 10여배 증가하고 또한 Bandgap은 감소하는 것을 볼 수 있다. 그림 4에서 또한 결정형 실리콘 실선으로 표시된 것은 결정형 실리콘인데 아몰퍼스 광흡수 계수보다 100이상의 차이가 나고 있다.

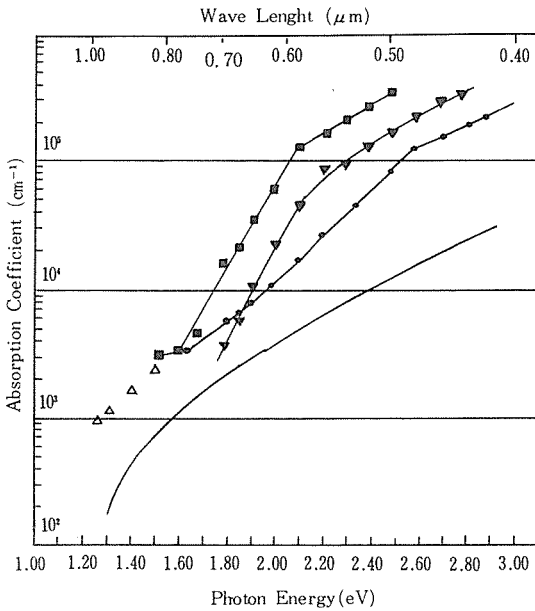


그림 4. a-Si:H의 광흡수 계수
 ■ : 415°
 ▲ : 325°
 ● : 210°
 — : 결정형 실리콘

기판의 온도는 Bandgap 및 광흡수 계수만 영향을 주지 않고, 암전도도 (Dark Conductivity)

역시 기판의 온도의 영향을 받는다.

100°C의 기판에서 Undoped(또는 Intrinsic, 진성) a-Si:H의 암전도도는 10¹¹ Ohm·cm 이고 온도가 증가함에 따라서 감소하고 550°C에서는 10⁵ Ohm·cm 미만으로 감소한다. 가장 좋은 기판의 온도는 250~300°C 정도로 확립이 되어 있다. 250~300°C의 기판온도에서 사이렌을 PECVD로 증착을 할 때 증착도(Deposition Rate)는 1분에 100Å 정도인데, 일반적으로 아몰퍼스 소자의 두께가 1μm 정도 미만이기 때문에 2시간 정도의 증착으로 기대하는 Film을 얻을 수가 있다. 단, 복사기 드럼은 10μm 이상이기 때문에 증착도의 증가가 요구된다. 최근에 a-Si:H 증착도를 증가시키기 위하여 사이렌 대신 다이사이렌(Si₂H₆)을 이용하여 PECVD 증착하여서 증착도를 사이렌의 경우보다 15~20배 이상으로 증가시키는 연구가 진행중이다.

아몰퍼스 실리콘이 태양전지, Image Sensor 등 Opto-electronics에 많이 이용되기 때문에 광전도도가 매우 중요하다. 광전도도는 광속밀도에 지수적으로 증가하는데 식으로 표시하면

$$\sigma_p = K_2 F^r$$

σ_p : 광전도도
 K₂ : 상수
 F : 광속밀도
 r : 0.5

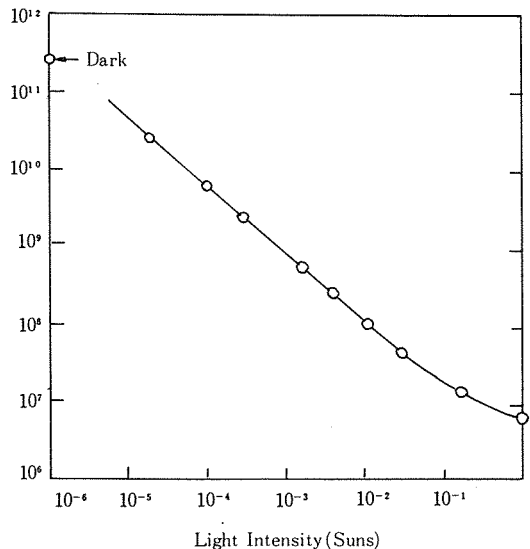


그림 5. a-Si:H의 광전도도

그림 5에 광전도도가 광속밀도에 어떻게 변화하느냐가 암전도도와 같이 나와있다. 일반적으로 태양광의 경우 광전도도와 암전도가 10,000배 정도의 차이가 나서 Sensor 등에 좋은 재료로 쓰일 수 있다고 할 수 있겠다.

3. 아몰퍼스 실리콘의 응용

전술한 바와 같이 아몰퍼스의 광흡수계수(α)가 실리콘보다 10배이상 크기 때문에 실리콘의 경우 250 μ m 두께의 재질이 흡수할 수 있는 빛의 양이 아몰퍼스 실리콘의 경우는 불과 0.5 μ m 두께면 충분하다.

즉 흡수량은

$$1 - e^{-\alpha \cdot X}$$

로 표시가 되는데, 여기서 α 는 광흡수 계수이고 X는 재질의 두께이다.

따라서 아몰퍼스는 극히 소량의 재질로도 광흡수 측면에서는 결정질 실리콘에 비하여 손색이 없어서 경제적인 측면에서 장점을 갖고 있다.

또한 결정질 실리콘의 경우, Wafer는 결정 Ingot를 절단할 때 많은 손실이 생기고, 250 μ m 미만은 휘는 경우가 생겨서 문제가 되나 아몰퍼스는 저렴한 기판에 증착을 하여서 가격면에서 유리하다.

그림 6은 아몰퍼스 태양전지의 단면도인데 전체 두께가 1 μ m 미만이다. 최적 두께는 N층이 100 \AA , I층이 0.5 μ m, P층이 300~500 \AA 정도이다.

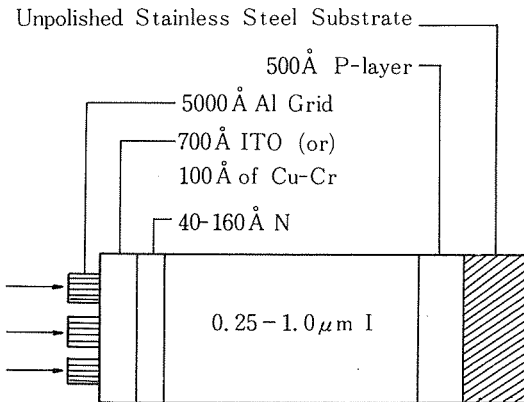


그림 6. 아몰퍼스 태양전지의 단면도

그림 7은 여러가지 아몰퍼스 태양전지의 종류의 단면도이다.

현재 아몰퍼스 태양전지의 효율은 연구실에서 극소한 면적 0.01 cm^2 정도에서는 10%를 증가했으나 대량 생산시에는 8% 미만으로 되어 있다.

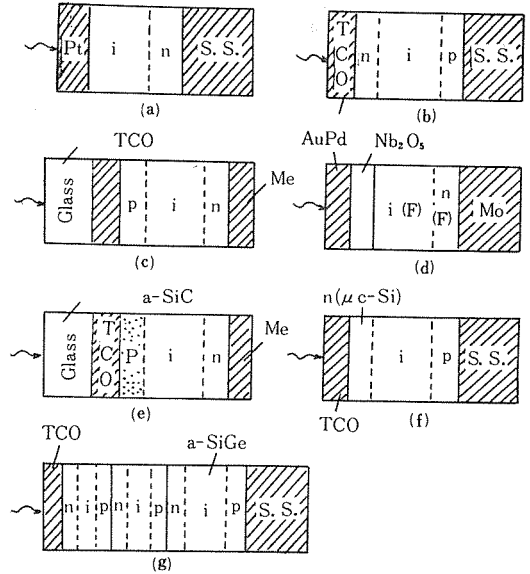


그림 7. 각종 태양전지 개관도

그림 8과 9는 태양전지의 사진으로써 그림 8은 10 $\text{cm} \times 10\text{cm}$ 에서 11.2W가 생산되는 태양전지이고 그림 9는 가전제품의 전원으로 사용되는 태양전지의 예이다.

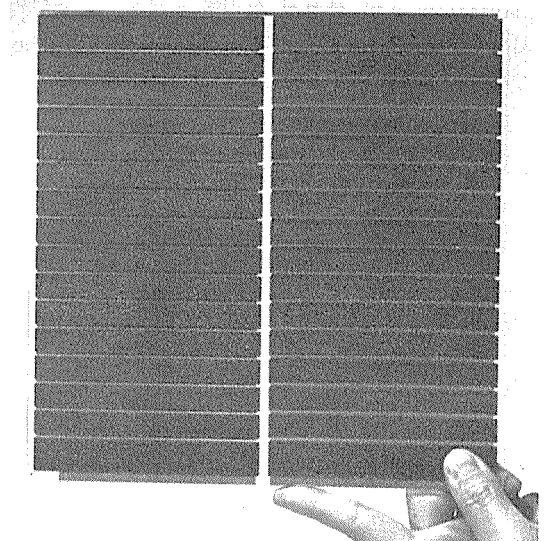


그림 8 10 cm^2 에서 11.2W가 생산되는 태양전지

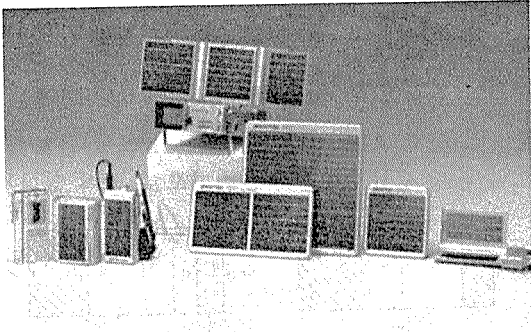


그림 9 가전제품으로서의 태양전지

복사기의 드럼이나 Facsimile 및 Laser Printer 등에도 아몰퍼스 실리콘이 사용되는데 현재 쓰이는 Selenium 및 Cadmium 계통보다도, 내열성 및 감도가 우수하고 특히 Selenium 이나 Cadmium에서 생기는 독성이 없어서 전망이 좋다고 말할 수 있겠다. 또한 수명도 100만장까지 연장이 되기 때문에, 반도체 레이저가 가시광선용으로 가격이 떨어지면 a-Si:H가 현재의 Selenium 계통을 대체하리라고 여겨진다.

4. 맺는 말

아몰퍼스 실리콘은 광전도가 우수하고 광흡수 계수가 결정질 실리콘에 비하여 10여배 이상 크기 때문에 저렴한 가격의 태양전지, Image Sensor 및 복사기 드럼 등에 널리 사용될 전망이다. 또한 장치를 만들 때 Diffusion 이나 Ion Implantation 등이 결정질 실리콘에서는 요구되어서 가격이 비싸진다. 아몰퍼스 실리콘 Chamber

내에서 도우핑 가스만 바꾸어주면 간단히 Doping 이 되어서 In-situ 로 Junction 을 제작할 수가 있다. 그러나 이러한 경우 남아있는 gas 의 혼합에서 생기는 불순물의 内在현상으로 인해서 Contamination 이 생긴다. 이러한 것을 해결하기 위하여 Separation Chamber 를 이용하여 N, I 및 P층을 따로 제작하는 것이 바람직하겠다.

그림10은 3 개의 Chamber 를 이용하여 Contamination 을 줄이는 방법을 간단히 표시하였다.

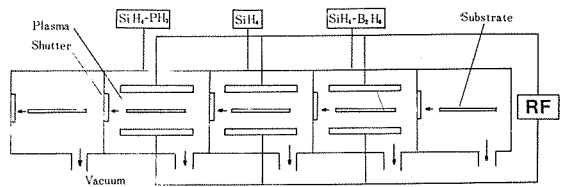


그림10. 분리형 시스템

아몰퍼스 실리콘의 문제는 광역화 현상인데, 장시간 빛에 노출되며 재질의 성질이 변화한다.

현재 광역화문제는 아몰퍼스 실리콘의 하나의 숙제로 남아있는데, 여러가지 학설이 있으나, 아직은 뚜렷한 결과는 없다. 그러나 열화가생기더라도 성능이 10% 정도 감소하기 때문에 아주 심각한 문제는 아니라고 생각된다.

현재 아몰퍼스 실리콘은 日本에서 집중적인 산업화가 진행되고 있고, 미국의 IBM 등에서 고려중이다. 우리나라에서도 앞으로 이 분야의 연구개발이 진행되기를 바라마지 않는다.

