

## RF스퍼터링으로 증착된 a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H 박막의 결합구조와 광학적 성질에 미치는 증착변수의 영향

한승전, 권혁상, 이혁모

한국과학기술원 재료공학과

### Effects of Deposition Parameters on the Bonding Structure and Optical Properties of rf Sputtered a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films

Seung Zeon Han, Hyuk-Sang and Hyuck Mo Lee

Korea Advanced Institute of Science and Technology

#### Abstract

Amorphous hydrogenated silicon carbide(a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) films have been prepared by the rf sputtering using a silicon target in a gas mixture of Argon and methane with varying methane gas flow rate( $f_{CH_4}$ ) in the range of 1.5 to 3.5 sccm at constant Argon flow rate of 30 sccm and rf power in the range of 3 to 6 W/cm<sup>2</sup>. The effects of methane flow rate and rf power on the structure and optical properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films have been analysed by measuring both the IR absorption spectrum and the UV transmittance for the films.

With increasing the methane flow rate, the optical band gap( $E_g$ ) of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films increases gradually from 1.6eV to the maximum value of 2.42eV at rf power of 4 W/cm<sup>2</sup>, which is due to an increase in C/Si ratio in the films by a significant increase in the number of C-H<sub>n</sub> bonds. As the rf power increases, the number of Si-C and Si-H<sub>n</sub> bonds increases rapidly with simultaneous reduction in the number of C-H<sub>n</sub> bonds, which is associated with an increase in both degree of methane decomposition and sputtering of silicon. The effects of rf power on the  $E_g$  of films are considerably influenced by the methane flow rate. At low methane flow rate, the  $E_g$  of films decreased from 2.3eV to 1.8eV with the rf power. On the other hand, at high methane flow rate, that of films increased slowly to 2.4eV.

#### 1. 서 론

수소화 비정질 탄화규소 합금(a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H)은 비정질 규소( $E_g$ :1.7eV)에 비해서 높은 광학적 금지대(optical bandgap)를 갖기 때문에 비정질 규소 태양전지의 p층 window layer로 사용할광전환 효율을 증가시키는 것으로 보고 되었고<sup>1-4)</sup> 이와 같은 특징을 이용하여 비정질 규소 태양전

지의 p type window layer 이외에도 PL(photo luminescence)과 EL(electro luminescence)의 발광 소자(LED;light emitting device)<sup>5-10)</sup> 비디오 카메라용 CCD(charge coupled device), linear image sensor<sup>11)</sup>로 사용되고 있다.

이와 같이 광전 소자재료로 널리 사용되는 비정질 탄화규소의 제조방법으로는 화학증착법, PECVD법, 스퍼터링법, photo-CVD법 등이 있다. 화학

증착법으로 비정질 탄화규소 박막을 제조하는 경우, 500°C 이상의 높은 온도에서 화학 증착 반응이 일어나기 때문에 증착층내에 수소가 거의 함유되지 않게되고 그 결과 붕소나 인 등의 첨가 효과가 저하되어 그 사용이 제한 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 비교적 저온에서 증착이 가능한 광유기 화학증착법(Photo-CVD)이 개발되고 있으나 고가의 organo silane 화합물을 사용하여야 하며 이러한 organo silane 화합물과 촉매로 사용되는 Hg은 불안정성, 유독성 특히 반응관 내부의 오염을 발생시키기 쉬운 단점이 있다. 스퍼터링법은 단결정 및 다결정 SiC 뿐만 아니라 a-Si:H, a-SiC:H 등 여러형태의 SiC의 제조가 가능하고 재현성 및 대량 생산이 용이한 장점이 있으나 전하를 띤 입자의 표면 충돌로 인하여 높은 미결합 밀도(dangling bond density)를 가지므로 고기능 전자재료로서의 응용은 부적합한 단점이 있다.<sup>12-14)</sup> 이런 점을 보완하기 위하여 열처리에 의한 미결합 밀도를 감소시키고 다결정(polycrystalline) 및 미소결정(micro crystalline)을 생성시키는 방법이 제안 되고 있으나 아직까지 체계적인 연구가 부족한 상태이다.<sup>15-16)</sup>

스퍼터링법에 의한 a-SiC:H의 제조는 SiC 타겟을 사용한 직접 스퍼터링법과 규소나 흑연타겟을 사용하고 반응가스(CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>)를 이용한 반응 스퍼터링법 등이 있다. 직접 스퍼터링법은 증착층의 조성 변화가 용이하지 않고 증착속도가 낮아 광전 소자재료로서의 응용에 부적합한 반면 반응가스 특히 메탄을 사용한 반응 스퍼터링법은 증착층의 조성 변화가 용이하고 직접 스퍼터링법에 비해 광학적 특성이 우수한 것으로 보고되었다.<sup>17)</sup>

본 연구에서는 규소 타겟과 반응가스로 메탄을 사용한 반응 스퍼터링법으로 제조한 a-SiC:H 박막의 증착 변수가 박막의 구조 및 광학적 성질에 미치는 영향을 측정하여 이들 간의 관계를 분석 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 비정질 탄화규소(a-SiC:H)박막 제조

본 연구에서는 Leybold Heraeus Z400 형태의 rf 마그네트론 스퍼터링 장치에 실리콘 타겟을 부착하고 순도 5N (99.999%)의 Ar 개스와 4N

(99.99%)의 메탄 개스분위기에서 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 a-SiC:H 박막을 증착하였다. 이 때 기판은 적외선 흡수분광 분석(IR absorption spectra)을 위하여 p-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였고 자외선 투과 분석(UV-transmittance spectra) 및 그의 분석 실험을 위하여 Corning 7059glass를 사용하였다. 기판을 스퍼터링 chamber에 장입시킨 후 chamber내의 잔류가스의 영향을 최소로 줄이기 위하여 유 확산 펌프를 이용하여 진공도를  $4 \times 10^{-6}$  torr 이하 까지 배기하였고, MFC(mass flow controller)를 이용하여 Ar 개스유속을 30sccm으로 고정시키고 메탄 개스 유속을 1.5, 2, 3, 3.5 sccm으로 변화시켰고 주 밸브(butterfly valve)를 이용하여 스퍼터링 압력을 1~5mtorr로 변화시켰다. 산화피막 및 오염물질을 제거하고 plasma의 안정화를 위해 matching network와 rf power를 켜고 20분 이상 presputtering을 행하였다. 그리고 자세한 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2. 2. 광학적 성질 및 결합구조 분석.

a-SiC:H 박막의 구조 및 조성을 분석하기 위하여 XPS(ESCALAB 200R;VG Scientific사) 및 Fourier transformation infrared spectrometer(Bomem Michelson Series 100)를 사용하였으며, 광학적 성질을 측정하기 위해서 UV spectrophotometer (Bechmen Du-7)를 사용하였다.

비정질 재료의 결합구조 분석을 위하여 주로 IR 분광 분석과 Raman 분광 분석법이 사용되는데 IR 분광 분석법의 경우 현재 정량적인 결합농도 계산이 체계화 되었다.<sup>18-20)</sup> a-SiC:H 박막의 수소 농도는 여러 연구 결과에서 다음과 같은 근사식

$$[\text{Si-H}] = A_1 \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \dots\dots\dots(1)$$

$$[\text{C-H}] = A_2 \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \dots\dots\dots(2)$$

로 나타내어지고, 상수는  $A_1 = 1.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ <sup>19)</sup>,  $A_2 = 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-2}$ <sup>20)</sup>으로 나타내어진다. 여기서  $\alpha(\omega)$ 는 IR spectra 상의 광 흡수계수이다. 또한 일반적으로 비정질 반도체의 광학적 금지대를 측정하는 방법으로 Tauc plot

Table 1. Sputtering Conditions

rf magnetron sputtering (at room temp.)	Chamber volume: 36.4 liter	
Target	Silicon target (99.999%, 3 inch diameter)	
Distance between target and substrate	6.5cm	
Sputtering gas	Ar (99.999%)	
Reactive gas	CH <sub>4</sub> (99.99%)	
rf power range	3W/cm <sup>2</sup> ~ 6W/cm <sup>2</sup>	
Sputtering pressure	1~5mtorr	
Deposition time	30~50minute	
Substrate	Silicon wafer (Boron doped : 8~12Ωcm) Corning 7059 glass	
gas flow rate ratio	Ar gas flow rate(f <sub>Ar</sub> )	CH <sub>4</sub> gas flow rate(f <sub>CH<sub>4</sub></sub> )
$Q = \frac{CH_4(\text{sccm})}{CH_4(\text{sccm}) + Ar(\text{sccm})}$		
0.0476	30 sccm	1.5 sccm
0.0625	30 sccm	2 sccm
0.0909	30 sccm	3 sccm

$$(ah\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (3)$$

이 사용되고,<sup>21)</sup> 여기서  $\alpha$ 는 광자에너지에 따른 광 흡수계수,  $h$ 는 Plank 상수,  $\nu$ 는 주파수이다. 윗식의 직선영역에서 0으로 외삽시켜 광학적 금지대  $E_g$ 를 구한다. 이 방법의 기본가정은 momentum matrix element가 일정하고 valence band edge와 conduction band edge의 상태밀도(density of states)가 광자에너지의 제공근에 따라 변한다는 것이다. 또한 Saito와 여러 연구자<sup>14, 22-24)</sup>들은 matrix가 변하지 않고 parabolic band edge를 가진다는 가정아래 Tauc plot의 기울기  $B$ 를 박막의 결합의 함수로 설명하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3. 1. 메탄 가스 유속의 영향

증착시 Ar가스 유속 30sccm(standard cubic centimeter per minute), rf power 4W/cm<sup>2</sup>로 고정시키고 메탄 가스 유속을 1.5, 2, 3sccm 그리고 3.5sccm으로 변화 시켰을 경우 증착속도의 변

화를 Fig. 1에 나타내었다. 메탄가스 유속을 증가 시킴에 따라 박막의 증착 속도는 약 4 Å/sec( $f_{CH_4} = 0\text{sccm}$ )으로 부터 7 Å/sec( $f_{CH_4} = 3.5\text{sccm}$ )까지 거의 직선적으로 증가하는 경향이 나타났고 이것은 메탄 가스 유량에 비례하여 메탄 가스의 프라

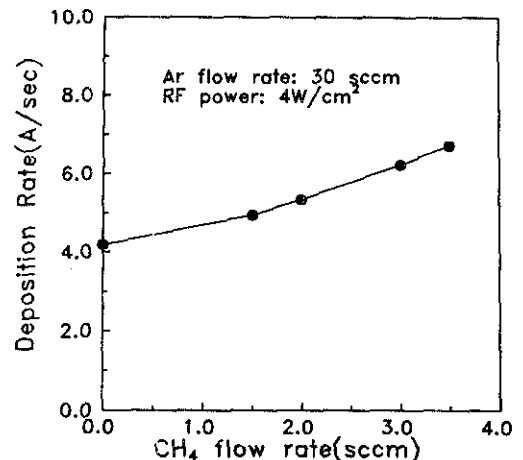


Fig. 1. The Deposition rate as a function of the CH<sub>4</sub> gas flow rate for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films by rf sputtering

Table 2. XPS Data for Surface of a - SiC : H Prepared by Reactive Sputtering (rf power : 4W/cm<sup>2</sup>)

CH <sub>4</sub> gas flow rate	Peak Identification	Peak Shift(eV)	Atomic %
1.5 sccm	C <sub>1s</sub>	0.40	42.19
	Si <sub>2p</sub>	2.10	50.33
	O <sub>1s</sub>	0.90	7.40
2 sccm	C <sub>1s</sub>	2.00	79.86
	Si <sub>2p</sub>	3.30	12.99
	O <sub>1s</sub>	1.70	7.16
3 sccm	C <sub>1s</sub>	2.30	71.31
	Si <sub>2p</sub>	4.40	14.47
	O <sub>1s</sub>	1.90	14.22

즈마 분해 반응이 증가함에 기인된다.

Fig. 2는 메탄개스 유속에 따른 XPS 표면 분석 결과를 보여주며 Table. 2는 XPS 분석에 표준 SiC 시편과의 peak shift, 증착층의 원자 분율등을 나타내었다. 메탄 개스 유속의 증가에 따라 284eV 영역의 C<sub>1s</sub> core level의 peak intensity는 급격하게 증가하고 100eV 영역의 Si<sub>2p</sub> core level과 152eV의 Si<sub>2s</sub> core level의 peak intensity는 메탄 개스 유속의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 증착층의 C/Si 조성비가 메탄개스의 유속의 증가에 따라 다소 증가함을 보였다. 또한 Si<sub>2p</sub> core level binding energy의 증가가 관측되었다. 이는 정확한 원인이 규명되어 있지 않지만 Gerault 등<sup>25)</sup>의 연구에 의하면 a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H에 탄소의 조성 x가 증가함에 따라 Si<sub>2s</sub>와 C<sub>1s</sub> core level의 binding energy는 SiC 표준시편(Eb(Si<sub>2s</sub>)=151.6 eV, Eb(C<sub>1s</sub>)=283.7 eV)에 비해 각각 0.8eV, 0.5eV까지 높은 에너지 쪽으로 이동해 감을 보고하였고 본 실험의 경우도 증착된 a-SiC:H의 탄소함량의 증가로 인한 peak의 이동은 증착층내의 결합 양상이 변화 했음을 증명한다. Table. 2 상의 결과는 위의 Gerault 등<sup>25)</sup>의 결과와 다소 오차가 있음을 보이는데 이는 증착과정중의 표면산화, 탄소흡착, 또한 탄소와 수소의 공급원인 메탄개스 (순도:99.99%)가 미량의 산소를 함유하여 증착과정중에 열역학 적으로 안정한 산화물을 형성하는 것으로 생각되어지고, 이들이 실험상의 오차로 작용한 것으로 보인다. 그러나

대략적인 C/Si 조성비는 경향성을 유지함을 나타내었고, Fig. 3의 IR absorption spectra의 경향과 유사함을 보였다. Fig. 3은 메탄 개스 유속

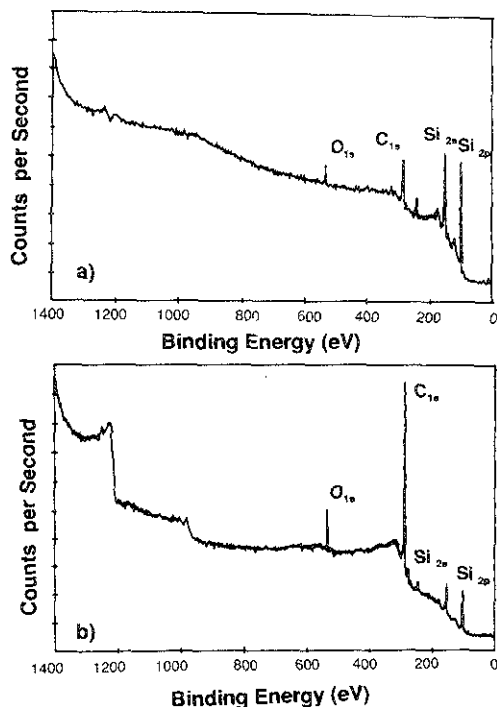


Fig. 2. XPS spectra of the surfaces of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films prepared by rf sputtering

a) CH<sub>4</sub> gas flow rate : 1.5 sccm (rf power: 4W/cm<sup>2</sup>) (b) CH<sub>4</sub> gas flow rate : 2sccm (rf power: 4W/cm<sup>2</sup>)

에 따른 IR absorption spectra를 보여준다. 메탄 가스 유속이 증가함에 따라 2900cm<sup>-1</sup> 영역의 C-H<sub>n</sub> vibration mode가 급격히 증가하고 780cm<sup>-1</sup> Si-C stretching mode와 2100cm<sup>-1</sup> 영역의 Si-H<sub>n</sub> stretching mode는 증가하는 경향을 보이다가 3 sccm의 유속에서 감소하는 경향을 보였다. 이는 증착층의 탄소와 수소의 source가 메탄 가스이기 때문에 메탄가스 유속이 적은 영역 즉 1.5 sccm와 2 sccm의 유속에서는 탄소와 수소는 주로 규소와 결합하여 Si-C 결합과 Si-H 결합을 이루게 되지만 증착층내의 탄소 함량이 상대적으로 증가하는 경우(3 sccm의 메탄 유속)는 열역학적으로 안정한 C-H<sub>n</sub> 결합<sup>16)</sup>이 지배적으로 생성되게 되고 반면 Si-C 및 Si-H결합의 농도는 감소하게 된다.

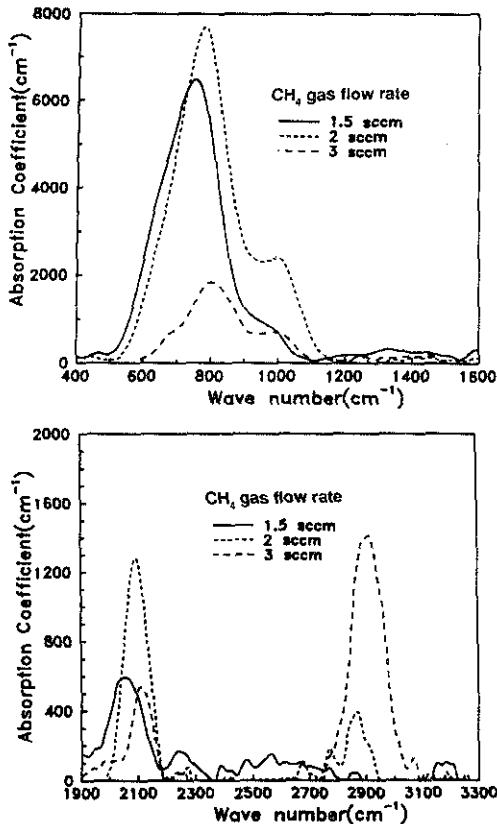


Fig. 3. IR absorption spectra profile with CH<sub>4</sub> gas flow rate for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering (rf power : 4W/cm<sup>2</sup>)

Suzaki 등<sup>26)</sup>은 SiC 타겟을 사용한 직접 스퍼터링법을 이용하여 제작한 a-SiC:H는 탄소의 함량이 0.4~0.6의 범위에서 Si-C 결합농도가 최고 값을 갖는다고 보고하였고 탄소함량이 0.6 이상의 경우는 탄소의 clustering이 일어남으로 Si-C 결합이 감소한다고 하였다. 본 실험의 경우 메탄 유속을 2 sccm 및 3 sccm으로 고정 시켜 증착한 a-SiC:H의 경우 탄소원자 함량은 XPS 측정 결과 70% 이상을 나타내었으며 또한 Fig. 3의 IR absorption spectra 상에서 1300cm<sup>-1</sup> 영역과 1500cm<sup>-1</sup> 영역의 C-C 결합이 검출 되지 않았다. 이는 Suzaki의 실험결과와는 큰 편차가 있고 직접 스퍼터링법으로 제조한 a-SiC:H에 비하여 반응 스퍼터링법으로 제조한 a-SiC:H가 넓은 탄소 함량 범위에서 clustering이 형성되지 않음을 보여준다. Fig. 3에서 관측되는 1000cm<sup>-1</sup> 영역의 absorption shoulder mode는 일반적으로 PECVD 법으로 제조된 비정질 탄화규소에서는 관측이 용이하지 않음이 보고 되었고, Demichelis 등<sup>27)</sup>은 IR absorption spectra 상에서 관측되는 1000cm<sup>-1</sup> 영역의 Si-CH<sub>2</sub> mode는 스퍼터링법으로 제조한 a-SiC:H의 경우 850cm<sup>-1</sup>와 895cm<sup>-1</sup> 영역의 CH<sub>3</sub> rocking 또는 wagging mode peak이 혼합(convolution)되어 shoulder mode를 이루며, PECVD 법으로 제조한 a-SiC:H의 경우 이들 CH<sub>3</sub> 결합과 Si-CH<sub>2</sub> 결합이 분해(resolved)되어 검출됨을 보고하였다. 이는 스퍼터링법으로 제조한 a-SiC:H는 PECVD 법으로 제조한 a-SiC:H에 비해 조성성이 불균일하고 결합이 많음으로 해석하였다.

메탄가스 유속이 증가함에 따라 780cm<sup>-1</sup> 영역의 Si-C stretching peak와 2100cm<sup>-1</sup> 영역의 Si-H stretching peak는 높은 파수(wave number)쪽으로 이동해 가는 것이 관측 되었고 이는 증착층내의 탄소 함량이 상대적으로 증가함에 따라 전기 음성도가 증가하기 때문으로 사료된다.

메탄 가스 유속 변화에 따른 Tauc plot를 Fig. 4에 나타내었고 Tauc plot에 따른 광학적 금지대와 Tauc slope β를 Fig. 5에 나타내었다. 증착층내의 탄소함량이 증가함에 따라 광학적 금지대는 메탄 가스유속이 3.0 sccm에서 2.42 eV의 최대

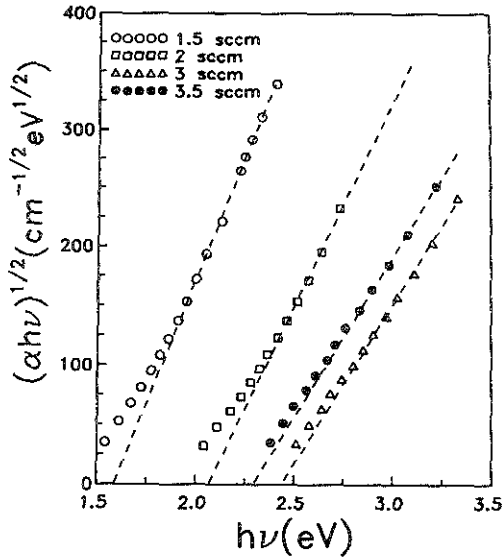


Fig. 4. The Tauc plot variance with increasing  $\text{CH}_4$  gas flow rate for a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H films deposited by rf sputtering (rf power :  $4\text{W}/\text{cm}^2$ )

값을 보이다가 메탄가스 유속이 3.5sccm 이상이 되면 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Bullot 등이<sup>18)</sup> 보고한 것과 같이 탄소는 규소에 비해 결합의 다양성( $\text{sp}^2, \text{sp}^3$ )을 가지며 또한 규소에 비해 화학적 및 구조적 불안정성을 가지므로 탄소 함량의 증가는 증착층내의 불규칙성을 증가시키어 광학적 금지대를 감소시키는 것으로 생각된다. Tauc slope B는 점차로 감소하다가 포화되었다. Saito<sup>13)</sup>는 분압분율 (P; 탄화수소가스 분압/전체 가스 압력)이 증가함에 따라 a-SiC:H 박막의 광학적 금지대는 증가하고 slope B가 감소됨을 보고하여 본 실험의 결과와 유사함을 보였다. 이는 광학적 금지대는 탄소 함량에 비례해서 증가하고 결합밀도 역시 탄소함량에 비례함을 나타내었는데 이것은 증착층내에서 탄소와 관계되는 결합의 증가와 그로 인한 무질서도가 증가 함을 나타낸다.

### 3. 2. rf power 의 영향

Fig. 6은 메탄가스 유속을 3 sccm, 스퍼터링 압력을 2.8 mtorr로 고정시켰을 때의 rf power 변화에 따른 증착 속도의 변화를 보여준다. rf

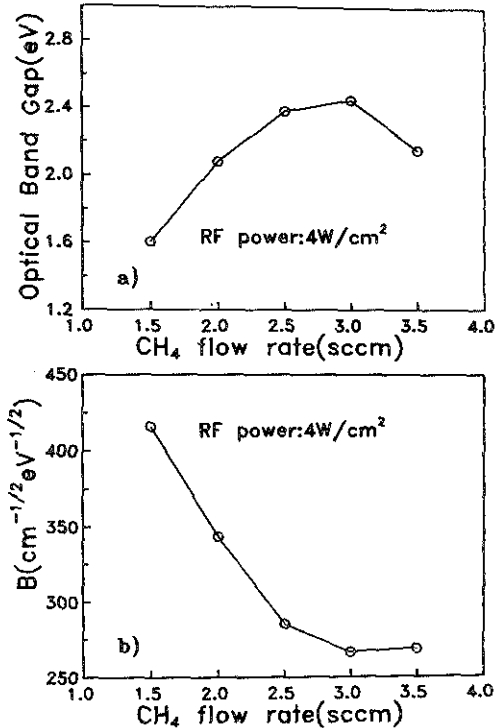


Fig. 5. a) The optical bandgap variance with increasing  $\text{CH}_4$  gas flow rate for a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H films deposited by rf sputtering (rf power :  $4\text{W}/\text{cm}^2$ )  
b) The Tauc plot slope B variance with increasing  $\text{CH}_4$  gas flow rate for a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H films deposited by rf sputtering (rf power :  $4\text{W}/\text{cm}^2$ )

power가 3에서  $6\text{W}/\text{cm}^2$ 으로 증가함에 따라 증착 속도는 약 4 로부터  $11\text{\AA}/\text{sec}$ 로 선형적으로 증가하였고 이는 rf power가 증가함에 따라 규소타겟의 sputtering yield가 증가하기 때문이다.

Fig. 7과 Fig. 8은 메탄가스 유속과 스퍼터링 압력을 각각 2 sccm, 1.5 mtorr 그리고 3 sccm, 3.8 mtorr로 고정시킨 후 rf power를  $3\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $4\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $5\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $6\text{W}/\text{cm}^2$ 으로 변화 시켰을 경우의 IR absorption spectra를 나타내었다. rf power를 증가시키에 따라  $2100\text{cm}^{-1}$  영역의 Si-Hn stretching mode는 위의 두 조건 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 Fig. 7의  $780\text{cm}^{-1}$

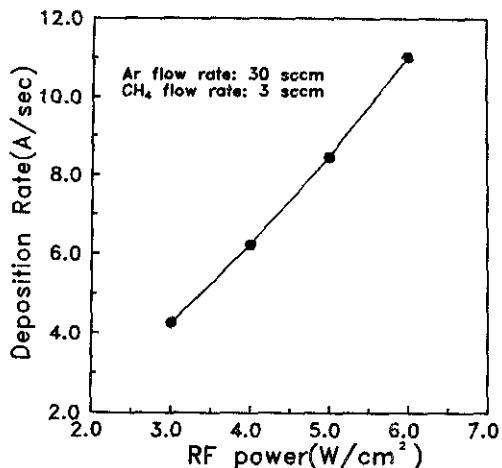


Fig. 6. The deposition rate as a function of the rf power for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposition by rf sputtering

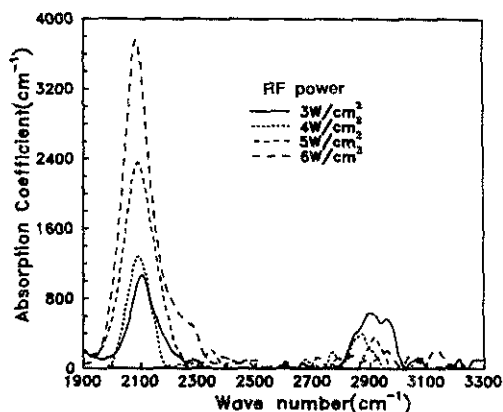
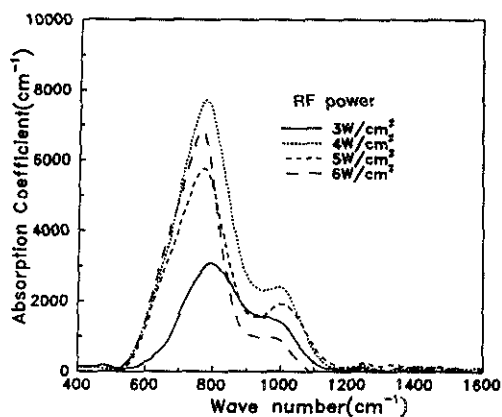


Fig. 7. IR absorption spectra profile with rf power for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering (CH<sub>4</sub> gas flow rate: 2 sccm)

영역의 Si-C stretching mode는 rf power가 4 W/cm<sup>2</sup> 이상 일 경우 포화됨을 보였다. 이는 메탄 가스의 탄소 대 수소 원자 비율이 1:4이고, Fig. 8의 조건(메탄 가스 유속:3 sccm)에 비해 메탄가스의 공급이 적으므로 (메탄 가스 유속: 2 sccm) Si-C 결합을 이루는 탄소의 공급이 수소의 공급에 비해 부족함 때문으로 사료된다. 반면에 메탄 가스 유속이 높은 경우 (Fig. 8) 즉 탄소의 공급이 높은 경우는 Si-C 결합이 rf power에 따라 증가함을 보였다. rf power가 증가할수록 증착층 내의 규소함량이 증가하게 되고, 메탄 가스가 보다 가벼운 기(radical)나 이온으로 분해됨(CH<sub>4</sub>→CH<sub>3</sub><sup>+</sup>→CH<sub>2</sub><sup>2+</sup>→CH<sup>3+</sup>→C)으로 인하여 생성된 탄소와 수소는 주로 규소와

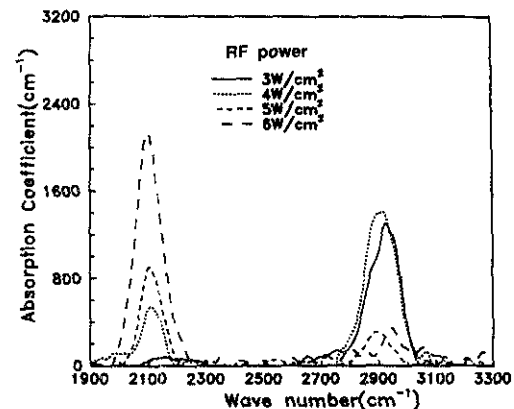
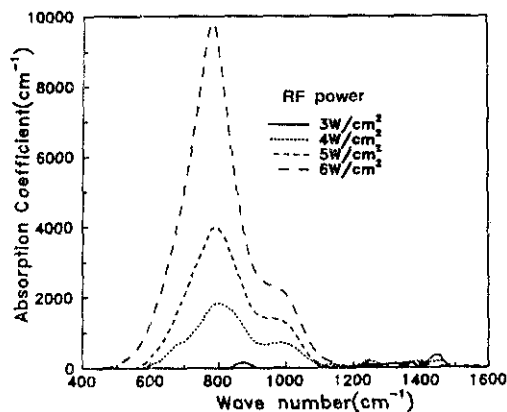


Fig. 8. IR absorption spectra profile with rf power for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering (CH<sub>4</sub> gas flow rate : 3sccm)

결합할 것으로 해석된다. 또한 이 결과들은 Fig. 8에서 관측되는  $780\text{cm}^{-1}$  영역의 Si-C stretching mode의 강도(intensity)  $I_{\text{Si-C}}$ 와  $1000\text{cm}^{-1}$  영역의 Si-CH<sub>3</sub> vibration shoulder mode의 강도  $I_{\text{Si-CH}_3}$ 의 비( $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-CH}_3}$ )가 rf power의 증가에 따라 증가함을 보이고,  $780\text{cm}^{-1}$  영역의 Si-C stretching mode의 peak이 낮은 에너지 영역으로 peak shift가 일어남으로 다시 설명 되어진다. 이것은 증착층내의 Si-C 결합 주위에 수소 원자가 상대적으로 증가함에 따라 전기음성도가 감소함을 나타낸다. Fig. 9는 rf power의 변화에 따른 광학적 금지대와 Tauc slope B의 변화를 보여준다. 메탄가스 유속이 3 sccm, 스퍼터링 압력을 3.8 mtorr으로 고정하였을 경우 rf power가 증가함에 따라 광학적 금지대  $E_g$ 는 증가하는 경향을 보였고

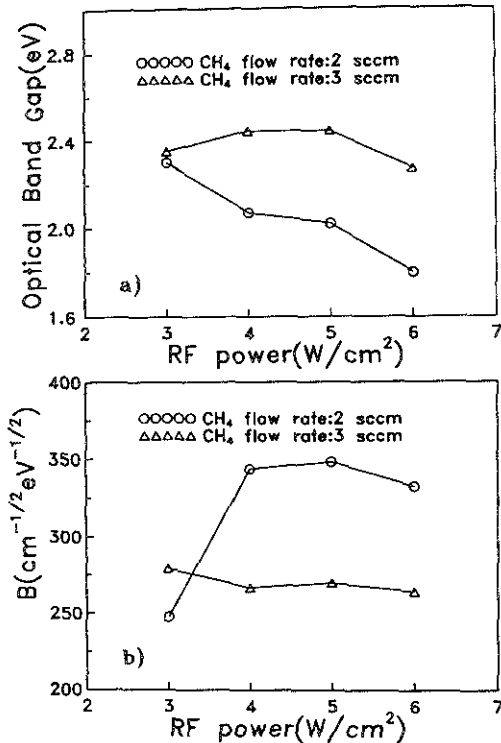


Fig. 9. a) The optical bandgap variance with increasing rf power for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering  
b) The Tauc plot slope B variance with increasing rf power for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering

rf power가  $5\text{ W/cm}^2$ 일 때 최대값인  $2.42\text{ eV}$ 를 나타내었으나  $6\text{ W/cm}^2$ 일 때는  $2.32\text{ eV}$ 로 감소한 반면 slope B는 큰 변화가 없음이 나타났다. 메탄가스 유속이 2 sccm 그리고 스퍼터링 압력이  $1.5\text{ mtorr}$ 의 경우에는 rf power 증가에 따라 광학적 금지대  $E_g$ 는 감소함을 보였고 Tauc slope B는  $4\text{ W/cm}^2$ 에서 급격한 증가를 나타 냈으나 rf power가  $6\text{ W/cm}^2$ 로 증가했을 경우에는 다시 감소함을 나타내었다. 메탄가스 유속이 3 sccm, 스퍼터링 압력이  $3.8\text{ mtorr}$ 으로 고정했을 경우 즉 탄소와 수소의 공급이 원활한 경우에는 IR spectra 상에서 Si-C 결합농도가 rf power의 증가와 같이 증가하고, 이 Si-C 결합이 광학적 금지대를 증가시킴을 알 수 있다. 그러나 Tauc slope B는 거의 변화가 없음이 나타났는데, 이는 rf power가 증가함에도 여전히 증착층내의 탄소 분율(C/Si)이 높게 유지되어 무질 서도를 지배하는 인자는 주로 탄소 함량임을 알 수 있다. rf power가  $6\text{ W/cm}^2$ 의 경우에는 Si-C 결합의 농도가 상당히 증가하였지만 높은 에너지를 가진 하전 입자의 기관 표면 충돌로 증착층의 결합밀도를 증가시켜 광학적 금지대 및 Tauc slope B를 다소 감소시킬 것으로 사료된다. 메탄가스 유속이 2 sccm, 스퍼터링 압력이  $1.5\text{ mtorr}$ 으로 고정 되었을 경우는 IR spectra 상에서 rf power의 증가에 따라 Si-C 결합은  $4\text{ W/cm}^2$  이상의 영역에서는 포화됨이 나타났고 이것은 증착층 내의 수소함량에 비해 Si-C 결합의 비가 감소함에 따라 광학적 금지대는 감소하고, 또한 증착층내의 탄소함량이 상대적으로 감소함으로써 탄소의 첨가로 기인되는 무질서 및 결합이 감소하여 Tauc slope B가 증가될 것으로 사료된다. rf power가  $6\text{ W/cm}^2$ 의 경우에는 위의 탄소의 공급이 원활한 경우에서와 마찬가지로 증착층 내의 수소함량의 증가와는 반대로 Tauc slope B가 감소함이 나타났는데 이는 역시 높은 에너지를 가진 하전 입자의 기관 표면 충돌로 증착층의 결합밀도가 증가함에 기인한 것으로 해석된다. Saito<sup>12)</sup>는 rf power의 증가함에 따라 a-SiC:H의 광학적 금지대 및 Tauc slope가 증가하고 이는 Si-C 결합이 증가함에 기인한다고 보고 했으며 이는 본 실험의 탄소와 수소의 공급이 원활한 조건(CH<sub>4</sub> gas flow rate: 3 sccm)시 실험결과와 유사함을 보였다. 이



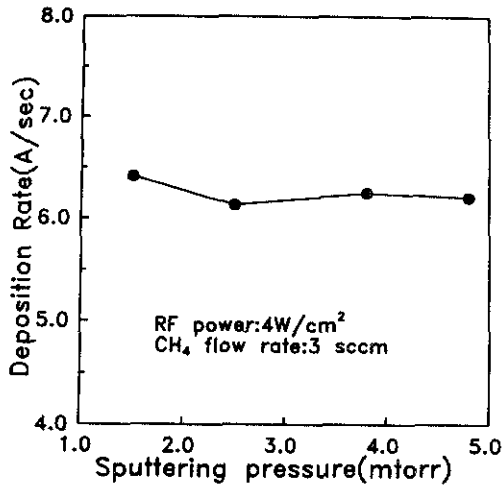


Fig. 10. The deposition rate as a function of the sputtering pressure for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering

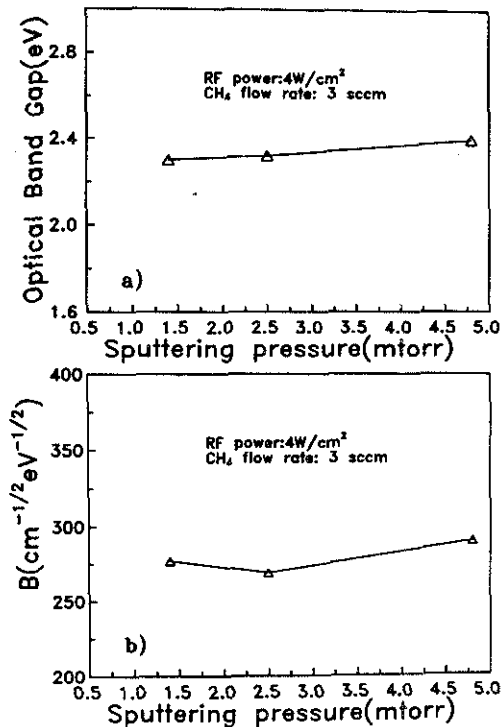


Fig. 11. a) The optical bandgap variance with increasing sputtering pressure for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering  
b) The Tauc plot slope B variance with increasing sputtering pressure for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by rf sputtering

상의 결과를 종합하면 a-SiC:H 박막의 광학적 금지대는 증착층내의 탄소의 함량과 Si-C 결합의 농도에 비례하고 증착층의 결합밀도와는 역의 관계를 가지며, Tauc slope B는 탄소함량 이외에도 rf power가 높은 경우에 Si-C 결합농도에 영향을 받음을 알 수 있다.

### 3. 3. 스퍼터링 압력의 영향

Fig. 10은 rf power 4W/cm<sup>2</sup>, 메탄 가스 유속을 3 sccm으로 고정시킨 후 스퍼터링 압력을 1.3, 2.5, 3.8, 4.8 mtorr로 변화시켰을 경우 증착속도의 변화를 나타내었다. 스퍼터링 압력에 따른 증착속도 변화는 거의 없었다. 일반적으로 압력이 높은 구간 (100 mtorr 이상)에서는 압력이 증가할수록 스퍼터링된 원자들이 평균 자유행로 (mean free path)가 감소하고, 기관으로 도달하는 과정에서 가스 원자와 산란(scattering)이 증가하여 증착 속도가 감소한다. 또한 낮은 압력 구간(1 mtorr 이하)에서는 압력이 감소할수록 이온화 밀도(ionization density)가 감소하여 음극전류(cathodic current)가 감소하고 sputtering yield도 감소하여 증착속도가 감소한다.<sup>25)</sup> 본 실험의 압력 변화는 위의 높은 압력 범위의 평균 자유행로의 감소에 의한 증착속도의 감소와 낮은 압력 범위의 이온화 밀도 감소에 의한 증착 속도 감소 효과가 서로 상쇄되는 전이 영역(transition), 즉 optimum 영역에서 실험이 행하여졌음을 알 수 있다.

Fig. 11은 스퍼터링 압력에 따른 광학적금지대와 Tauc slope B의 변화를 나타내었다. 압력 변화에 대해 결합 농도 및 광학적 성질은 거의 변화가 없음이 나타났고 이것은 본 실험에서의 압력 변화가 증착층의 조성 및 광학적 성질에 영향을 거의 미치지 않은 결과로 설명된다.

## 4. 결 론

Ar가스 유속은 30sccm으로 고정하고, 메탄 가스 유속을 1.5~3.5sccm, rf power를 3~6W/cm<sup>2</sup>으로 변화시키면서 rf 스퍼터링으로 증착시킨 a-SiC:H 박막의 구조와 광학적 성질에 미치는

변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. rf power  $4\text{W}/\text{cm}^2$ 에서 메탄 개스 유속이 증가함에 따라  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  박막의 증착속도는  $4\text{\AA}/\text{sec}$ (메탄 개스 유속:  $0\text{sccm}$ )로부터  $7\text{\AA}/\text{sec}$ (메탄 개스 유속:  $3.5\text{sccm}$ )까지 완만하게 증가한 반면 rf power의 증가에 따라 증착속도는  $4\text{\AA}/\text{sec}$ (rf power:  $3\text{W}/\text{cm}^2$ )으로부터  $11\text{\AA}/\text{sec}$ (rf power:  $6\text{W}/\text{cm}^2$ )로 급격하게 증가하였다.

2. 메탄 개스 유속이 증가함에 따라  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  박막의 Si-C 결합과 Si-H<sub>n</sub> 결합의 농도는 비교적 일정한 값을 유지하였고 C-H<sub>n</sub> 결합은 급격히 증가하여 증착층의 상대적인 C/Si 비가 증가함을 나타내었다. 그 결과 메탄개스 유속이 증가함에 따라 광학적 금지대는  $1.6\text{eV}$ (rf power  $4\text{W}/\text{cm}^2$ , 메탄개스 유속:  $1.5\text{sccm}$ )에서  $2.42\text{eV}$ (rf power  $4\text{W}/\text{cm}^2$ , 메탄개스 유속:  $3\text{sccm}$ )까지 증가하였고 이는  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 의 C/Si 비가 증가함에 기인한다. 메탄개스 유속이  $3\text{sccm}$  이상인 경우는 탄소결합의 다양성 ( $\text{sp}^2, \text{sp}^3$ )으로 인한 결합의 증가로 광학적 금지대가 감소하였다.

3. rf power가 증가함에 따라  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  박막의 C-H<sub>n</sub> 결합농도는 감소하고 Si-H<sub>n</sub> 결합농도는 급격히 증가하였다. Si-C 결합농도는, 메탄 개스의 공급이 부족한 경우( $f_{\text{CH}_4} = 2\text{sccm}$ ) rf power  $4\text{W}/\text{cm}^2$ 에서 최대값을 보이나, 메탄개스의 공급이 충분한 경우( $f_{\text{CH}_4} = 3\text{sccm}$ )에는 rf power 따라 급격히 증가하였다. 이러한 현상은 rf power가 증가함에 따라 메탄개스의 분해와 실리콘의 Sputtering이 증가함에 기인한다.

4.  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  박막의 광학적 금지대는, 메탄 개스의 유속이  $2\text{sccm}$ 인 경우 rf power의 증가에 따라 Si-C 결합농도의 증가에 비해 탄소함량의 감소로  $2.3\text{eV}$ 로부터  $1.8\text{eV}$ 로 감소하였고, 메탄개스의 유속이  $3\text{sccm}$ 인 경우 rf power의 증가에 따라 탄소 함량의 감소에 비하여 Si-C 결합농도의 급격한 증가로  $2.42\text{eV}$ 로 완만하게 증가하였다.

5.  $1.3\text{mtorr}$ 에서  $4.8\text{mtorr}$  범위의 스퍼터링 압력하에서  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  박막의 증착속도, 조성 그리고 광학적 성질은 스퍼터링 압력에 거의 영향을 받지 않았다.

## 후 기

이 연구는 한국과학기술원 인공위성 연구센터의 지원에 의해 수행되었고 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 1) Y. Tawada, M. Kondo, et al. :proc. 15th IEEE PVSC, (1981) 245
- 2) R. R. Arya, A. Catalano, et al. : proc. 18th IEEE PVSC, (1985) 1710
- 3) R. R. Arya, A. Catalano, et al. : Mat. Pes. Sym., 70 (1986) 9517
- 4) S. Tsud, S. Nacao, et al. : proc, 18th IEEE PVSC, (1985) 1295
- 5) J. Saraie, Y. Fujii, M. Yoshimoto, K. Yamazoe, and H. Matsunami : Thin solid Films., 59 (1984) 117
- 6) I. Watanabe, Y. Hata, A. Morimoto, and T. Shimizu : Jpn. J. Appl. Phys., L 613 (1982) 21
- 7) W. J. Sah, H.K. Tasi, and S.C. Lee : Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 617
- 8) L. Hoffmann, G. Ziegler, D. Thesis, and C. Wejrigh : J. Appl. Phys., 53 (1982) 6962
- 9) H. Munekata and H. Kukimoto : Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 432
- 10) D. Kruangam, T. Endo, M. Degueti, W. Guang-Pa, H. Okamoto, and Y. Hamakawa : Optoelectronics, 1 (1986) 67
- 11) K. Shirahata and Y. Yukimoto, "Japan annual reviews in electronics", computer
- 12) N. Saito, J. Appl. Phys., 58 (9), (1) (1985)
- 13) N. Saito : Appl. Phys., A 38 (1985) 37
- 14) N. Saito, T. Yamada, and T. Yamaguchi : Phil. Mag. B, 52, 5, (1985) 987
- 15) S. Inoue et al. : Thin Solid Films, 151 (1987) 403
- 16) D.K. Basa : Thin Solid Films, 192 (1990) 121

- 17) M.H. Brodsky, R.S. Title, K. Weiser, G.D. Petlit : Phys. Rev., B1 (1970) 2565
- 18) J. Bullo and M.P. Schmidt : Phys. Stat. Sol., B 143 (1987) 345
- 19) H. Shanks et al. : Phys. Stat. Sol., (a) (1980) 43
- 20) F. Fusimoto et al. : Japan. J. Appl. Phys., 23 (1984) 810
- 21) J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Chap. 4, Ed., J. Tauc, Plenum press, London (1974)
- 22) K. Mui, D.K. Basa, and F.W. Smith : J. appl. Phys, 59 (1986) 582
- 23) N.F. Mott and Davis, electronic process in Non-Crystalline Solids, 2nd ed., Clarendon press oxford (1979)
- 24) Takao Tohda, Kiyotaka Wasa, Shigeru Hamakawa, J. Electrochem. Soc., Vol 127. (1980) 44
- 25) Gerault, J.P. Morancho, R. Constant, G. Mazerolles, et al. : Thin Solid Films, 101 (1983) 83
- 26) Y. Suzaki et al. : Thin Solid films, 173 (1989) 235
- 27) F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso : Phil Mag., B Vol 63 (1991) 1223