Korean J. Crystallography
Vol. 14, No. 2, pp.56~61, 2003

PECVD 기법에 의해 제조된 nc-Si : H 박막의 나노 구조적 특성

심재현[1] · 정수진[2] · 조남희[1]*
[1]인하대학교 공과대학 재료공학부, [2]서울대학교 공과대학 재료공학부

Nanostructural Features of nc-Si : H Thin Films Prepared by PECVD

J.-H. Shim[1], S.-J. Chung[2] and N.-H. Cho[1]
[1]Dept. of Materials Sci. & Eng., InHa Univ. Inchon
[2]School of Materials Sci. & Eng., SNU, Seoul

Abstract

Nanocrystalline hydrogenated silicon (nc-Si : H) thin films were deposited at room temperature by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD): a mixture of SiH_4 and H_2 gas was introduced into the evacuated reaction chamber. When the H_2 gas flow rate was low, the density of Si-H_3 bonds was high in the films. On the other hand, when the H_2 gas flow rate was high, e.g., 100 sccm, a large number of Si-H bonds contributed to the passivation of the surface of the large volume of Si nanocrystallites. The relative fraction of the Si-H_3 and Si-H_2 bonds in the amorphous matrix varied sensitively with the H_2 gas flow rate. The variation was associated with the change in the intensity as well as the wavelength of the main PL peaks, indicating the change in the total volume as well as the size of the Si nanocrystallites in the films.

1. 서 론

광전집적 소자는 빛을 낼 수 있는 광원, 빛을 보내고 처리할 수 있는 광도파로, 스위치, 증폭기등의 기능성 소자, 그리고 광 신호를 탐지할 수 있는 검출기의 세 부분으로 구성된다. 그러므로 실리콘을 기반(silicon-based)으로 광전자집적기술의 개발을 위해서는 실리콘을 소재로 이용한 광원, 광소자, 그리고 광 신호 검출기의 연구가 선행되어야 한다.

특히, 효율적인 실리콘 광전집적기술의 완성을 위하여 실리콘 광원의 개발이 필수적이다. 실리콘 광원이 없다면, 화합물 반도체 광원을 이용해야만 하며, 이들 부품을 조립하는 절차를 가져야 한다. 이 경우, 실리콘 공정기술을 이용하여 하나의 집적회로에 쉽고 경제적으로 모든 기능을 집적하는 것은 어렵게 된다. 그러나 벌크 실리콘은 간접천이형 반도체이기 때문에 상온에서 거의 발광특성을 구현 할 수 없다. 이 때문에 실리콘 광원의 개발은 실리콘 광전자 기술 발전의 필수 요건으로 지적되어 왔으며, 여러 연구자들이 이를 위하여 다양한 연구를 수행해 오고있다.

실리콘 광원 개발에 관한 연구보고 중, 선도적인 연구로 간주되는 접근 방법으로는 나노 결정 실리콘(nc-Si)제조를 들 수 있다. 1990년 L. T. Canham의 발표[1] 이후 폭발적인 관심을 끌어온 nc-Si은 생성 방법과 조건에 따라 차이는 있으나, 600~800 nm 파장영역에서 발광 현상을 나타낸다. 이러한 발광현상의 이유에 관하여 여러 가지 주장이 있었으나, 주된 요인은 양자 제한(quantum confinement) 효과로 이해되고 있다.[2] 실리콘 결정의 크기가 엑시톤 반경 이하로 줄어들 경우 나노 결정의 밴드갭은 증가하게 된다. 이렇게 공간적 제한이 강해지면 전자와 정공의 파동벡터 변위가 k-space에서 넓어지게 된다. 이때 전자와 정공의 파동벡터의 중첩이 증가하며 광전이의 가능성이 높아지게 된다. 이 효과는 나노 결정의 크기가 작을수록 더

커지는데, 결정의 크기가 2 nm인 경우 에너지 밴드 갭이 2.7 eV 이상까지 증가하고, 광전이율도 벌크 실리콘에 비하여 크게 증가한다고 알려져 있다.[3]

또한, PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 기법으로 제조한 수소화된 나노결정 실리콘(hydrogenated nanocrystalline silicon, nc-Si : H)은 비정질 실리콘(a-Si : H)에 비교하여 높은 전자 이동도를 가진다. 그리고, nc-Si : H는 a-Si : H의 성막공정에서와 같이 저온에서 제조가 가능하다는 장점이 있다. 따라서, nc-Si : H을 박막소자에 응용하려는 것에 대한 관심이 증가되고 있다. SiH_4 가스의 실리콘 원자에 의해 성막되는 nc-Si : H 박막은 수~수십 %의 수소를 포함하고 비정질과 결정질 상이 섞여 있는 구조를 하고 있다. 결정질 실리콘은 결정입계와 Si-H_2, Si-H_3 결합을 포함한 결함이 많은 비정질 상에 의해 둘러싸여 있다고 알려져 있다.[4]

본 연구에서는 PECVD 기법을 이용하여 실리콘 광원으로 응용 될 수 있는 nc-Si : H 박막을 제조하는 공정을 실험하였다. 주입되는 가스(SiH_4, H_2, Ar)의 분율이 박막의 나노 구조와 광학적 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는, PECVD 기법을 이용하여 실리콘 단결정 웨이퍼(wafer) 위에 nc-Si : H 박막을 제조하였다. 반응기 내 반응가스 주입시 SiH_4 가스 유량은 20 sccm으로 고정시킨 채 H_2 가스 유량을 50~100 sccm으로 변화 시키면서 상온에서 증착 하였다.

주사전자현미경(scanning electron microscopy, S-4200, Hitachi)을 이용하여 박막의 두께를 측정하였으며, 박막의 결정도 및 나노 구조적인 특성 분석을 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, PW3020, Philips), 투과전자현미경(transmission electron microscopy, CM200, Philips)와 라만 분광기(Raman spectroscopy., T64000, Jobin Yvon)가 이용되었다. 박막 내 실리콘과 수소와의 화학결합을 분석하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, 2803-S, SSI)을 이용하였으며, 시편내부의 화학 상태를 분석하기 위하여 Ar 스퍼터를 이용하여 시편 표면을 약 60 nm 식각(etching) 하였다. 박막내부의 화학적 결합 상태 분석을 위하여 적외선 분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, BIO-RAD, FTS-165)가 이용되었다. 박막의 광학적 특성은 형광측정기(spectrofluorophotometer, SPEX, 1403)를 이용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 나노 구조적 특성

Fig. 1은 SiH_4 가스 유량을 20 sccm으로 고정시킨 채 H_2 가스 유량을 각각 50, 80, 100 sccm으로 변화시켜 제조된 nc-Si : H 박막의 라만 스펙트라 결과이다. 521 cm^{-1}에서 예리한 피크와 490~520 cm^{-1}, 약 475 cm^{-1}에서 완만한 피크가 나타남을 알 수 있었다. 521 cm^{-1}에서 관측되는 피크는 실리콘 단결정상으로부터 생성되는 것으로서, 본 연구에서는 박막의 두께가 600~700 nm로 관측됨에 따라 라만 광원에 의한 실리콘 웨이퍼의 영향으로 여겨진다. 또한, 475 cm^{-1} 영역의 피크는 비정질 실리콘에 의한 영향으로 사료된다. 490~520 cm^{-1} 영역에서 형성된 비교적 작은 강도의 피크는 나노결정의 상태

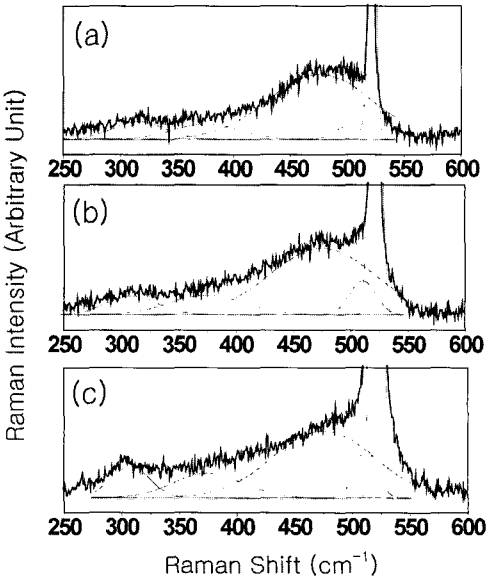

Fig. 1. Raman spectra of the nc-Si : H films. The films were deposited at H_2 gas flow rates of 50 (a), 80 (b), and 100 (c) sccm, respectively.

를 나타내는 것으로 알려져 있다.[5] H_2 가스 유량이 증가함에 따라 나노결정의 피크는 그 강도가 증가하며 높은 진동수로 이동하였다. 또한 선폭(full width half maximum)은 점차로 감소하여, H_2 가스 유량이 100 sccm인 경우 23 cm^{-1}까지 감소하였다.

일반적으로 비정질 실리콘의 라만 스펙트럼에서 가우시안 곡선모양의 4개의 넓게 퍼진 피크를 관찰할 수 있다. 이 피크의 위치는 475 cm^{-1}(transverse optics), 375 cm^{-1}(longitudinal optics), 310 cm^{-1} (longitudinal acoustic), 150 cm^{-1}(transverse optics)이다. 또한 단결정 실리콘의 경우, 선폭이 4 cm^{-1}인 예리한 피크가 521 cm^{-1}에서 나타난다. 이것은 3중 축퇴된 영역중앙 진동 모드(zone center vibration mode)이다.[6]

불순물의 양이 물질내에서 증가하거나 결정의 크기가 작아질 때, 선택법칙의 이완에 의해 더 넓은 영역의 진동모드(vibration mode)에서 라만 산란이 발생할 수 있다. 실험적으로 이 선폭은 비대칭적인 완만한 라만 곡선으로 관찰되어진다. 이러한 원인으로 490~520 cm^{-1} 영역의 피크는 나노 결정 실리콘의 존재에 기인한 것으로 여겨진다. 나노 결정의 크기(d)는 아래와 같이 표현된다.[5]

$$d = 2\pi\sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}}$$

여기서, B는 나노 결정질 실리콘 피크의 선폭이며, $\Delta\omega$는 결정질 벌크 실리콘의 피크(521 cm^{-1})로부터 이동된 진동수 크기를 나타낸다. 이러한 방법으로 구한 d는 H_2 가스 유량이 각각 50, 80, 100 sccm으로 변함에 따라 2.3, 5.1, 7.8 nm로 계산된다.

Fig. 2는 H_2 가스 유량이 100 sccm 일때, 제조된 nc-Si : H 박막의 HRTEM(high-resolution TEM) 이미지을 보여준다. 박막은 비정질 상의 모체 안에 약 8 nm 이하 크기를 갖는 실리콘 결정이 분포되어 있는 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 실리콘 나노 결정의 평균 크기와 박막 내 결정도를 분석하기 위해서 XRD 기법(Scherrer 관계식)이 적용되었으며,[7] Fig. 3은 이에 대한 결과를 보여준다. 상온에서 제조된 nc-Si : H 박막 내 실리콘 나노결정의 평균크기는 8.4 nm이다. 특히, H_2 가스 유량이 50에서 100 sccm으로 증가함에 따라 실리콘 나노결정의 크기는 2.1에서 8.4 nm로 증가하였으며, 이는 TEM 분석의 결과뿐 아니라 라만 분광분석 결과와 일치한다.

이러한 실험 결과로부터 nc-Si : H 박막의 나노 구조적 특성을 다음과 같이 요약할 수 있다. nc-Si 박막은 2~8 nm 크기를 갖는 실리콘 나노결정과 비정질 상으로 구성되어 있으며, 나노결정들은 서로 수 nm의 간격을 두고 분포하고, 비정질상과 뚜

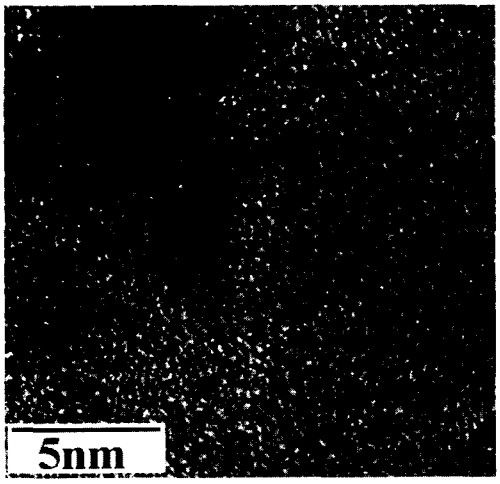

Fig. 2. HRTEM image of the nc-Si : H thin films. The films were prepared at the H_2 gas flow rate of 100 sccm.

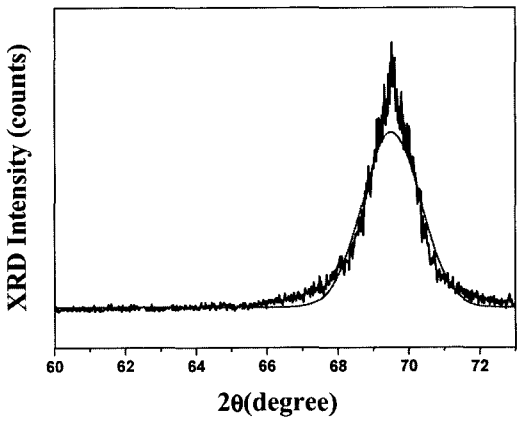

Fig. 3. XRD spectrum of the nc-Si : H thin films. The films were prepared at the H_2 gas flow rate of 100 sccm. The fit indicates the nanocrystallites are ~8 nm in size.

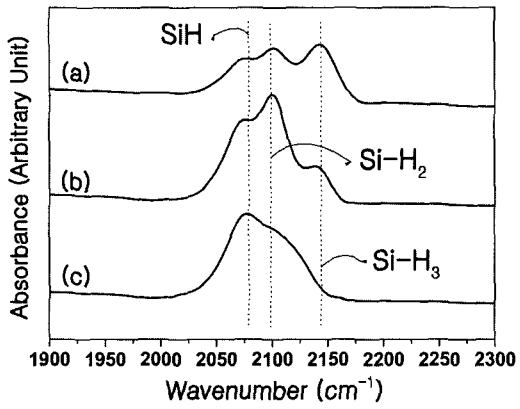

Fig. 4. FT-IR absorption spectra of the nc-Si : H films. The films were prepared at H_2 gas flow rates of 50 (a), 80 (b), and 100 (c) sccm, respectively.

렷하게 구분된다.

3-2. 화학적 특성

Fig. 4는 H_2 가스 유량에 따른 박막 내 화학결합 방식을 알아보기 위해 2000~2200 cm^{-1}에서 시편으로부터 측정된 FT-IR 스펙트라 결과이다. H_2 가스 유량이 증가함에 따라 2100과 2135 cm^{-1} 피크에 비하여 2070 cm^{-1} 피크의 강도가 크게 증가함을 볼 수 있었다.

최근 연구 결과에 의하면 결정질 실리콘의 경우, 2060~2080 cm^{-1}에 형성된 흡수 피크는 나노 결정 표면의 Si-H 결합에 의한 것으로 여겨진다.[8] 또한, $Si-H_2$, $Si-H_3$ 결합과 상관된 피크는 각각 2100, 2135 cm^{-1}에서 나타난다고 보고된바있다.[9]

Knights 등의 연구에 따르면,[10] 가스 유량이 적을수록 박막형성을 주도하는 라디칼이 SiH_2, SiH_3가 되며 일반적으로 수소로 피복된 표면에서 SiH_2는 용이하게 증착반응을 일으킨다. 이때 SiH_2 라디칼은 두 개의 미결합수의 영향으로 박막표면에서 높은 증착률과 낮은 이동성을 가지고 있다. SiH_3는 표면에서 H와 결합하여 SiH_4 형태로 탈착되거나 표면의 미결합수와 반응하여 증착된다. 그래서 실리콘 박막내에서 결정(3차원)으로의 성장보다는 실리콘 클러스터 생성(비정질 영역 내)을 가져온다. 이러한 원자배열 중 일부는 플라즈마 상태의 여기된 수소에 의해서 화학적으로 에칭되며 실리콘 결정으로 성장하게 된다.[11] 그러나 박막증착시 주입되는 H_2 가스 유량이 커질 경우, 박막을 형성하는 주 라디칼이 SiH로 바뀌게 되며 결과적으로 안정한 자리에서 흡착이 잘 되면서 실리콘 결정을 형성하게 된다.

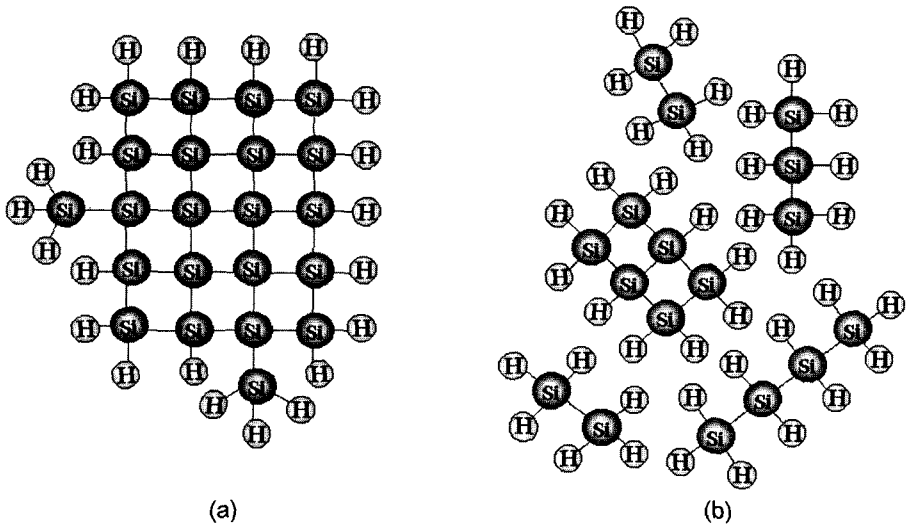

Fig. 5. Schematic illustration of the nanocrystallite (a) and the amorphous matrix (b) in the nc-Si : H films. The surface of the nanocrystallites is passivated mostly with Si-H bonds. The amorphous matrix contains short-range-ordered silicon clusters like Si_2H_6, Si_3H_8, Si_4H_{10}, etc.; these clusters consist of mainly $Si-H_3$ and $Si-H_2$ bonds.

본 실험에서 H_2 가스 유량이 커짐에 따라 박막 내의 실리콘과 결합된 수소가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그 이유는 H_2 희석비가 증가함에 따라 박막의 결정화가 촉진되어 그만큼 수소가 결합될 수 있는 공간이 적어지기 때문이라고 생각된다.[10] 나노결정 박막의 경우 수소는 주로 비정질 부분이나 나노결정의 표면에 모여 있다. 따라서 결정질의 부피분율 또는 크기가 증가하면 박막내의 수소 함유량은 줄어들게 된다.

FT-IR 분석 결과에서, H_2 가스 유량이 증가함에 따라 박막 내 $Si-H_3$ 결합이 Si-H 결합으로 변하고 있음을 알 수 있다. 앞에서 언급한 Raman S., XRD, HRTEM의 결과에서, H_2 가스 유량이 증가함에 따라 나노결정의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 나노결정 및 박막 구조분석 결과를 화학적 특성과 비교하여 보면, Fig. 5에서 보이듯이, 주입된 H_2 가스 유량이 상대적으로 작을 때, 박막 내 $Si-H_3$ 결합은 ~2 nm의 결정과 공존하는 다량의 비정질 실리콘 클러스터 내 존재하는 것으로 여겨진다. Hc- 가스 유량이 증가함에 따라 실리콘 나노결정의 크기와 부피분율이 증가 하면서 결정의 표면에 Si-H 결합의 passivation이 형성된 것으로 사료된다.[12] Fig. 5는 앞에서 언급된 실리콘 나노결정과 실리콘 클러스터를 모식도로 나타내었다.

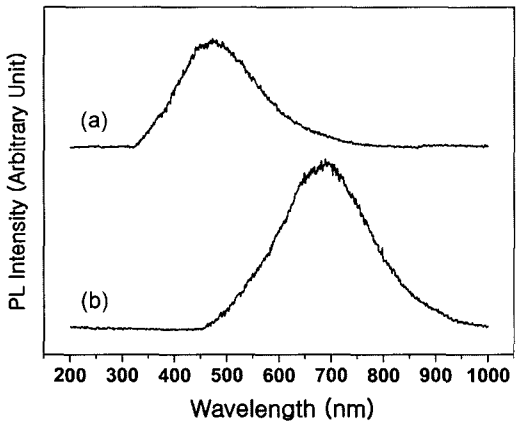

Fig. 6. The PL spectra of the nc-Si : H films. The films were prepared on Si substrates at R.T. at H_2 gas flow rates of 50 (a) and 100 (b) sccm, respectively.

3-3. 광학적 특성

Fig. 6은 주입된 H_2 가스 유량에 따른 nc-Si : H 박막의 광학적 특성을 나타내는 PL(photoluminescence) 스펙트라 결과이다. 박막증착시 사용된 H_2 가스 유량은 50과 100 sccm 이었다. H_2 가스 유량이 50 sccm 일 때 PL 피크의 정점은 480 nm이며, 100 sccm 일 때 PL 피크의 정점은 700 nm이다. 이러한 광학적 특성의 변화는 앞에서 관찰된 실리콘 나노결정의 크기에 따른 영향으로, 실리콘 나노 결정의 크기가 2 nm에서 8 nm로 증가함에 기인한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 nc-Si : H 박막의 발광현상이 실리콘 나노 결정의 크기에 따른 양자 제한 효과라는 사실을 보여주는 것으로 여겨진다.[13]

4. 결 론

PECVD 기법에 의한 수소화된 나노 결정 실리콘의 제조에서, 주입되는 가스분율에 따른 박막의 구조적, 화학적, 광학적 특성변화를 고찰하였다. H_2 가스의 유량이 증가함에 따라 나노결정 실리콘의 크기는 증가한다. Si-Hn(n = 1, 2, 3) 결합 유형은 나노결정 실리콘의 표면과 비정질 모체 내 존재하는 short-range-ordered 실리콘 클러스터 형상을 한정시키는 역할을 한다. H_2 가스 유량이 작을 때는 박막 내 $Si-H_2$, $Si-H_3$ 결합의 밀도가 높아진다. 특히, H_2 가스 유량이 50 sccm일 때 박막 내 ~2 nm 크기의 나노결정 실리콘이 존재한다. 적은 양의 Si-H 결합은 나노결정 실리콘의 표면의 passivation 역할을 하고, 비정질 모체는 $Si-H_3$, $Si-H_2$ 결합으로 구성된 다량의 실리콘 클러스터로 구성되는 것으로 여겨진다. H_2 가스 유량이 커짐에 따라 Si-H 결합의 밀도가 커짐을 알 수 있었다. 특히, 100 sccm의 경우 높은 분율의 Si-H 결합이 실리콘 나노결정의 표면을 passivation 하며, 비정질 모체 내 실리콘 클러스터를 구성하는 $Si-H_3$와 $Si-H_2$ 결합 분율은 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 2003년도 학술진흥재단의 지원에 의

하여 수행되었음(KRF-2003-005-E00009).

참고문헌

1) Canham, L. T., *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
2) Patrone, L., Nelson, D., Safarov, V., Sentis, M. and Marine, W., *J. Lumin.*, **80**, 217 (1999).
3) Kanemitsu, Y., Ogawa, T., Shiraishi, K. and Takera, K., *Phys. Rev. B*, **48**, 7 (1993).
4) Francombe, M. H., Rossnagel, S. M. and Ulman, A., "Advanced in Plasma-grown Hydrogenated Films", Academic Press, San Diego. CA. (2002).
5) Viera, G., Huet, S. and Boufendi, L., *J. Appl. Phys.*, **90**, 4175 (2001).
6) Owens, J., Han, D., Yan, B., Lord, K. and Guha, S., NCPV and Solar Program Review Meeting 2003, 776 (2003).
7) Surynarayna, C. and Norton, M. G., X-ray Diffraction: A Practical Approach, Plenum Press, New York (1988).
8) Scheib, M., Schroeder, B. and Oechsner, H., *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 895 (1996).
9) Zhou, X., Ishida, M., Imanishi, A. and Nakato, Y., *Electro. Acta*, **45**, 4655 (2000).
10) Bruno, G., Capezzuto, P. and Madan, A., Plasma Deposition of Amorphous Silicon-based Materials, Academic Press, San Diego, CA (1998).
11) Matsuda, A., Yagii, K., Koyama, M., Toyama, M., Imanishi, Y., Ikuchi, N. and Tanka, K., *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1061 (1985).
12) Sun, C. Q., Gong, H. Q., Hing, P. and Te, H. T., *Surf. Rev. Lett.*, **6**, 171 (1999).
13) Takeoka, S., Fujii, M. and Hayashi, S., *Phys. Rev. B*, **62**, 16820 (2000).