

플라즈마 화학증착법으로 제조한 붕소를 도핑한 수소화된 비정질 실리콘 박막의 특성

정우철 · 이재신
재료공학 · 금속공학부

<요 약>

SiH₄와 B₂H₆를 반응기체로 이용하여 플라즈마 화학증착법으로 유리기판 위에 붕소를 고농도로 도핑한 비정질 실리콘 박막을 증착하였다. X선회절법, 라만산란법, 적외선분광법, 자외선 분광법 등으로 증착된 박막의 물성을 분석하였다. 기상도핑율인 [B₂H₆]/[SiH₄]이 증가함에 따라 박막내 미세결정상의 체적분율과 수소량은 증가하였으며, 광학적인 에너지갭과 저항은 감소하였다. 기판온도를 100~400°C 범위에서 변화시켜 박막의 물성을 살펴 본 결과 결정화분율은 250°C에서 최대를 나타내었고, 박막내 수소량과 광학적 에너지갭은 기판온도가 증가함에 따라 감소하였다.

Characterization of B-doped Hydrogenated Amorphous Silicon Films Grown by Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition

Woo Chul Jung · Jae Shin Lee
School of Materials and Metallurgical Engineering

<Abstract>

B-doped hydrogenated amorphous silicon(a-Si:H) films were deposited on glass substrates using plasma-enhanced chemical-vapor deposition(PECVD). The films were characterized with X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy, infrared spectroscopy, and UV transmission analyses. With an increase in gaseous doping level,

$[B_2H_6]/[SiH_4]$, in the range of 3×10^{-3} to 5×10^{-2} , the volume fraction of microcrystalline phase in the film was increased while the optical energy bandgap($E_{g,opt}$) and the electrical resistivity were decreased. With increasing substrate temperature from 100 to 400°C, however, the hydrogen content and the $E_{g,opt}$ decreased. But the volume fraction of microcrystalline phase showed a maximum at 250°C.

1. 서 론

최근 박막 태양전지나 표시소자용 박막 트랜지스터에 응용하기 위하여 비정질 또는 다결정 상의 실리콘 박막에 대한 연구가 활발하다[1-3]. 응용되는 소자의 대면적화와 저가격을 위하여 유리기판 위에 증착하는 것이 바람직하며, 저가격의 창유리를 이용하는 경우는 보다 낮은 공정온도가 요구된다. 실리콘 박막을 증착하는 방법으로는 sputtering[4,5], low-pressure chemical-vapor deposition[6], PECVD[7,8], remote-plasma CVD[9], photo-CVD[10] 등의 방법들이 연구되어 왔다. 그 중 sputtering 방법으로 증착한 비정질 실리콘은 박막내의 결함밀도가 높은 문제가 있고, LPCVD는 Si 기체원인 SiH_4 이 열분해하기 위해 450°C이상의 공정온도가 요구되는 문제가 있다. 그리고 RPCVD, photo-CVD는 최근에 시도되고 있는 방법으로 실용화하기 위해서는 해결해야 할 문제가 많은 것으로 보인다. PECVD 방법은 비교적 양질의 박막을 저온에서 증착가능하고, 넓은 면적의 기판을 이용할 수 있는 장점이 있어서 이미 저온 양산공정에 응용[11]되고 있다.

PECVD 방법에서는 증착중에 B_2H_6 나 PH_3 등의 기체를 B이나 P의 도핑원으로 이용하여 p형 혹은 n형 반도체를 제조할 수 있다. 최근 태양전지나 박막 트랜지스터에 이용되는 박막은 비교적 낮은 저항이 요구되므로 고농도로 불순물을 도핑할 때 발생하는 문제에 대한 연구가 필요한 상태이다. 본 논문에서는 일반적인 PECVD 방법으로 붕소를 고농도로 도핑한 비정질 실리콘 박막의 재료적, 광학적, 전기적 특성을 살펴보았다. 붕소를 도핑하기 위하여 사용한 B_2H_6 기체의 농도와 기판온도를 변화시켜 증착한 박막의 특성을 XRD, FTIR, Raman Scattering, UV 투광도 측정 등의 방법으로 분석하였다.

2. 실험방법

일반적인 PECVD 장치를 이용하여 여러 가지 기판 위에 500nm 정도의 두께를 갖는 실리콘 박막을 증착하였다. 본 실험에 사용된 기판은 Corning 7059 유리, soda-lime 유리, [100] 단결정 Si wafer, ITO(indium tin oxide) 도포유리, SnO_2 도포유리가 사용되었다. Corning 7059 유리, soda 유리 및 SnO_2 유리는 박막의 UV 투과도, Raman spectroscopy 및 전기적 성질을 측정하기 위하여 사용되었고, Si wafer는 IR transmittance를 측정하기 위하여 사용되었다. 기판은 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 의 크기로 절단하여 trichloroethylene, acetone, methanol의 순으로 각각 10 분씩 초음파 세척하였다. 본 실험에서는 변수로 기상도핑율(gas phase doping level)과 기판온도를 변화시켰다. Ar으로 희석된 20.4%의 SiH_4 와 1.02%의 B_2H_6 를 증착원으로 사용하였다. (SiH_4+Ar) 혼합기체의 유속은 80sccm으로 고정

하였고, (B_2H_6+Ar) 혼합기체의 유속(X)은 5~80 sccm으로 변화시켰다. 이 때 전체 기체압을 일정하게 유지하기 위해 또 다른 배관으로 Ar(5N)을 $(80-X)$ sccm의 유속으로 흘려 주어 반응용기로의 총 유속을 160sccm으로 일정하게 유지하였다. 이상과 같은 방법으로 반응용기 내에서의 $[B_2H_6]/[SiH_4]$ 값의 범위를 $3.19 \times 10^{-3} \sim 5.1 \times 10^{-2}$ 로 조절하였다. 또, 기판온도를 변화시키면서 증착할 때에는 (SiH_4+Ar)와 (B_2H_6+Ar) 혼합기체들의 유량을 각각 80sccm으로 고정하였다. Stylus system(Tencor 200)으로 박막의 단차를 측정하여 두께를 구하였고, 박막의 미세조직과 결정성을 알아보기 위하여 주사전자현미경, X-ray diffractometer, Raman spectroscopy(SPEX 1403)를 사용하였다. 박막 내에 존재하는 수소의 양과 결합방식을 알아보기 위하여 IR spectroscopy를 이용하였고, 박막의 광학적 성질을 알아보기 위하여 Corning 7059 유리에 증착된 시편의 UV 투과도를 측정하여 흡수계수를 계산하였다. 증착된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서 시편을 $0.5cm \times 0.5cm$ 크기로 자른 후 Ag paste로 네 모서리에 전극을 만들어 Van der Pauw 방법[12]으로 비저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기상도핑율의 영향

그림 1에 기상도핑율인 $[B_2H_6]/[SiH_4]$ 에 따른 박막의 증착률의 변화를 나타내었다. $[B_2H_6]/[SiH_4]$ 비가 3.19×10^{-3} 에서 5.1×10^{-2} 로 증가함에 따라 증착속도는 34nm/min에서 39.5nm/min로 단조증가함을 나타내었다. Street 등[13]의 보고에 의하면 가스상의 불순물 radical 들은 Si radical의 형성을 촉진하고, 박막 표면상의 붕소는 실리콘의 부착속도와 수소의 확산속도를 증가시킨다고 한다.

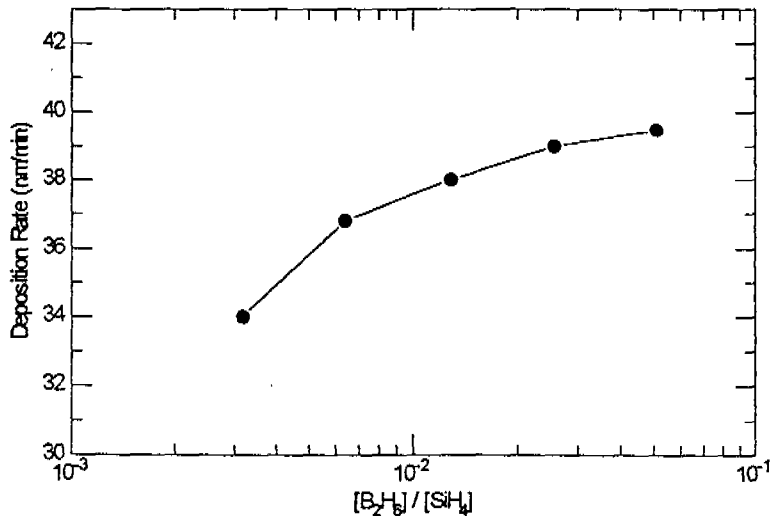


Fig. 1. Deposition rate vs. gaseous doping level.

기상도핑율을 변화시켜 얻은 박막의 결정성을 X선회절법으로 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 도핑 수준에 무관하게 전반적으로 결정상에 해당하는 피크가 관찰되지 않았다. 이 결과는 박막 내의 원자의 배열에서 장범위 규칙성이 존재하지 않음을 의미한다. 그러나 비정질 실리콘 박막의 중범위 규칙도는 Raman 산란법으로 분석가능[14]하며, 480cm^{-1} 부근의 피크는 비정질을 의미하며, 520cm^{-1} 의 피크는 미세결정상(μ -crystalline phase)을 의미한다고 알려져 있다. 그림 3에 Raman 산란 분광분석의 결과를 나타내었다. 붕소의 도핑 농도가 증가함에 따라 480cm^{-1} 의 비정질에 해당하는 피크가 감소하나, 520cm^{-1} 의 미세결정상에 해당하는 피크는 거의 일정함을 나타내고 있다. 두 피크의 적분치로부터 미세결정상의 분율을 계산할 수 있으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 미세결정상의 분율은 붕소기체원의 농도가 증가함에 따라 증가함을 나타내고 있다. 비정질 실리콘에서 수소는 단절된 Si bond와 결합하여 결합농도를 줄이거나, 약한 Si-Si결합을 끊고 결합하여 비정질 망목구조(network structure)를 약하게 하는 역할을 한다[3,15]고 알려져 있다. 박막 내에 존재하는 수소량을 측정하기 위해 FTIR 분석을 하였다. 박막 내에 존재하는 수소량은 FTIR 스펙트럼의 630cm^{-1} 에 나타나는 Si-H_n wagging mode 구간에 대해 다음 식을 이용하여 구할 수 있다[16].

$$N_H = A_s \int_{wagging} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1)$$

ω 는 파수(wave number)이고, $\alpha(\omega)$ 는 파수에 따른 흡수계수이다. 비례상수 A_s 는 $1.6 \times 10^{19}\text{cm}^{-1}$ 로 놓았다. 식(1)을 이용하여 계산한 수소량의 변화를 그림 5에 나타내었다. 붕소의 도핑량이 증가할수록 박막 내 수소량이 증가함을 나타내고 있다. B-doping에 의한 수소량의 변화는 복잡한 양상을 나타내며, 그 기구가 자세히 밝혀져 있지 않다. 일반적으로 박막 내에 미결합 bond가 많을수록 수소가 잔류하기 용이하므로, 붕소가 첨가될수록 박막 내에 dangling bond가 많이 형성되어 그림 5와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.

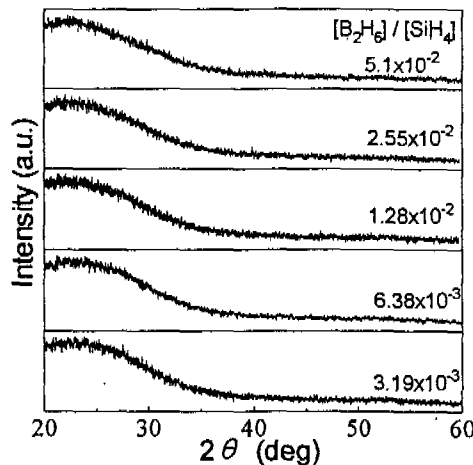


Fig. 2. XRD patterns of B-doped a-Si:H films. Gaseous doping levels are indicated on the figure.

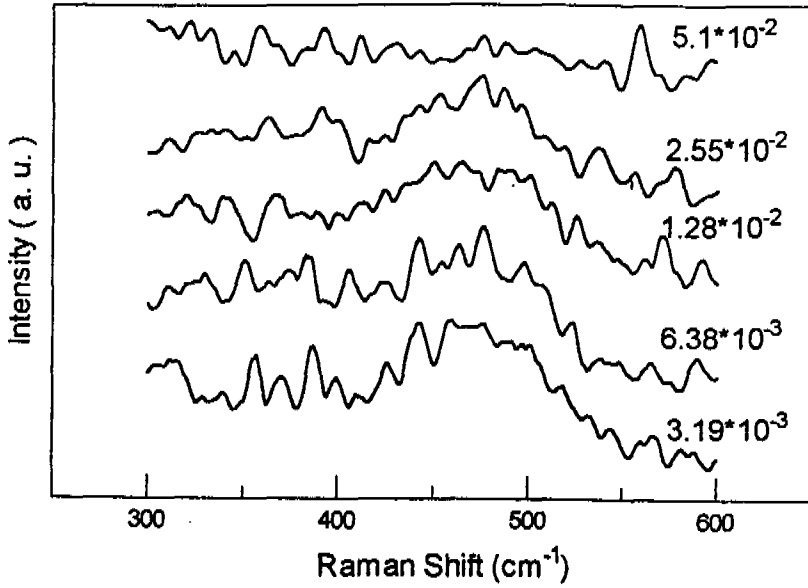


Fig. 3. Raman scattering spectra of a-Si:H films grown under various gaseous doping levels.

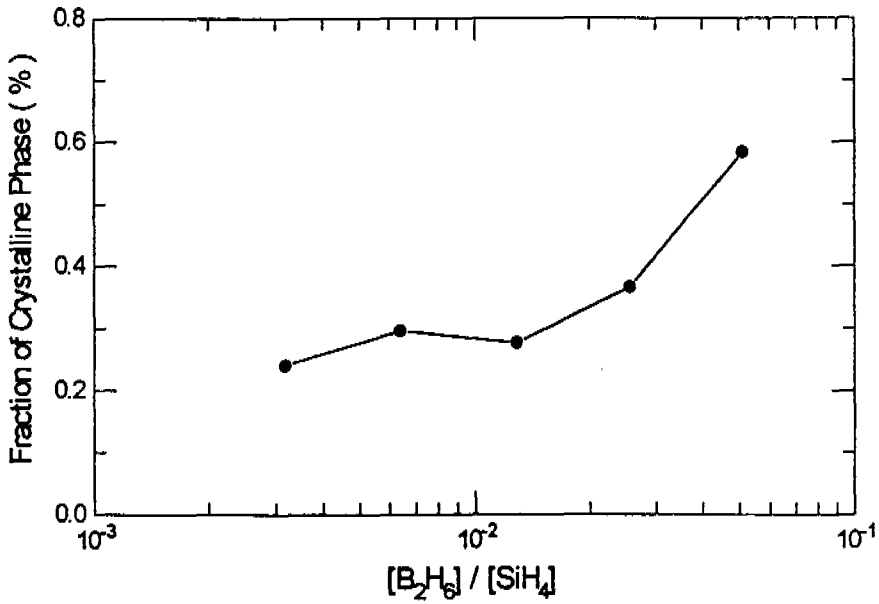


Fig. 4. Fraction of crystalline phase vs. gaseous doping level.

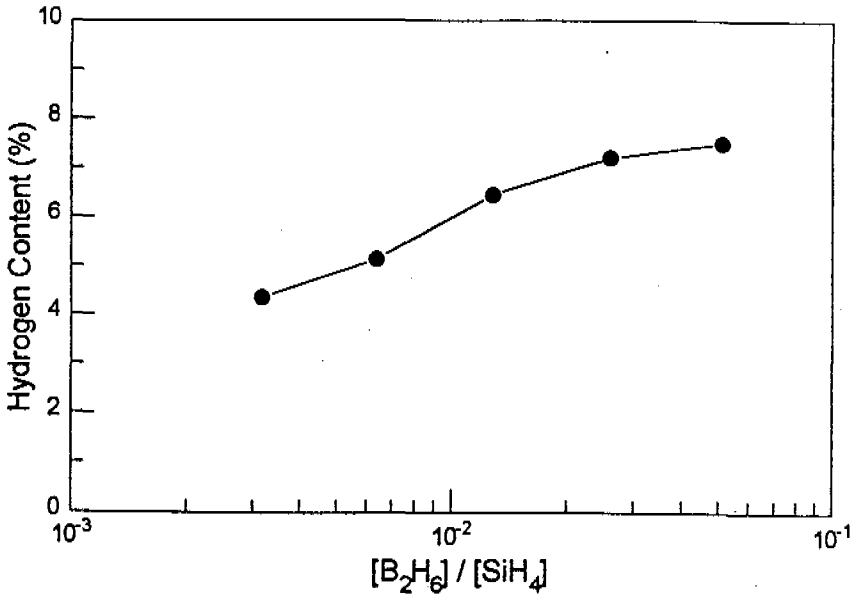


Fig. 5. Hydrogen content in the film vs. gaseous doping level.

그림 6에 비정질 실리콘 박막의 광흡수 스펙트럼을 나타내었다. 붕소의 도핑농도가 증가할수록 흡수단의 에너지가 감소함을 나타내고 있다. 추가로 지적하고 싶은 것은 흡수단이 예리하지 않고, tail을 보이는 것은 박막 내에 결함이 많기 때문에 생기는 전형적인 비정질의 재료의 특징이다. 흡수계수로부터 $T_{auc}[17]$ 의 다음 식에 의해 광학적 밴드갭을 계산할 수 있다.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_g) \quad (\alpha > 10^3) \quad (2)$$

윗 식에서 E_g 는 광학적 밴드갭, α 는 흡수계수, ν 는 진동수, h 는 Plank상수, B 는 상수를 각각 의미한다. 식(2)를 이용하여 그림 6에서 광학적 밴드갭을 구하여 그림 7에 나타내었다. 도핑농도가 증가함에 따라 광학적 밴드갭은 1.7eV에서 1.46eV까지 단조감소함을 나타내고 있다. 비정질 실리콘에서 결정학적 결함밀도가 많아지게 되면 광학적 밴드갭은 작아지게 된다[3]. 따라서 붕소의 도핑농도가 증가함에 따라 박막 내의 결함이 증가하는 것으로 생각된다.

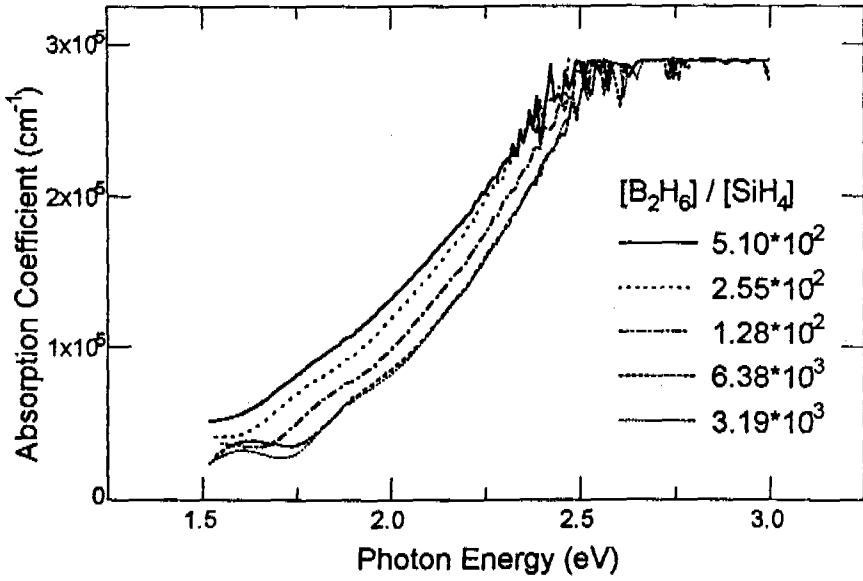


Fig. 6. Optical absorption spectra of a-Si:H films.

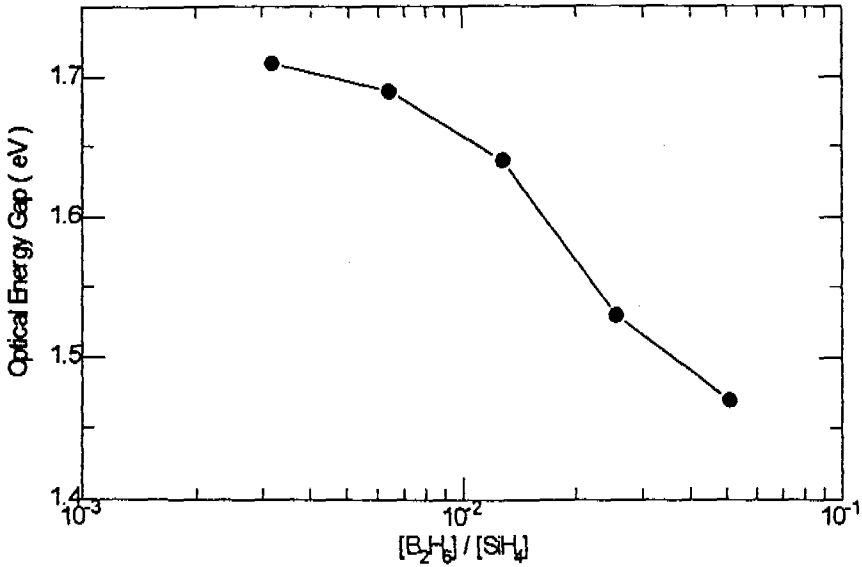


Fig. 7. Optical energy gap vs. gaseous doping level.

그림 8에 기상도핑율에 따른 전기비저항의 변화를 나타내었다. 기상도핑율이 6.38×10^{-3} 이상이 되면서 비저항이 급격하게 감소한다. 이는 박막 내 붕소의 농도가 증가함에 따라 Si 박막의 정공농도가 증가하기 때문이다. 그러나 그 이상 도핑량을 증가시켜도 비정질 실리콘 비저항의 최소 한계치인 $10^3 \Omega \text{cm}$ 정도에서 일정한 값을 보인다. 이것은 박막내에 붕소농도가 고상용해도(solid solubility)에 거의 이르렀기 때문으로 볼 수 있다. 박막내에 존재하는 [B]/[Si]비와 기체농도비의 비율을 도핑효율이라 부르며, 본 연구와 같은 PECVD 방법에서 B_2H_6 를 기체원으로 사용하는 경우 도핑효율은 0.5~2정도인 것으로 보고되었다[3]. 따라서 본 연구에서 실험한 10^{-2} 정도의 기상도핑율은 박막의 붕소농도로 환산하면 $10^{20} \text{B}/\text{cm}^3$ 정도의 높은 수준으로 거의 고용도에 이른 것으로 보인다.

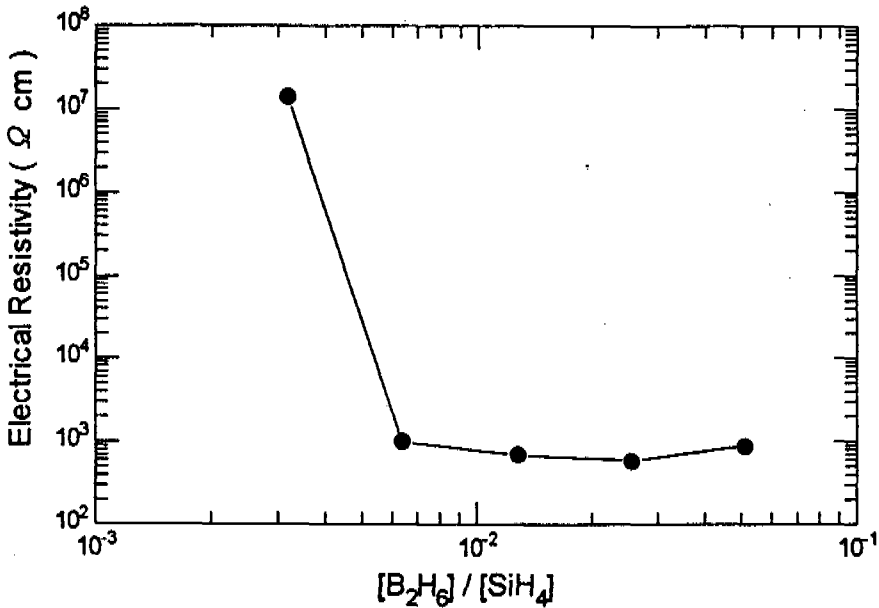
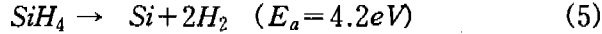
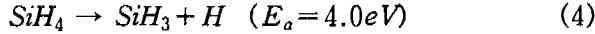
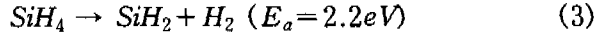


Fig. 8. Electrical resistivity vs. gaseous doping level.

3-2. 기판온도의 영향

증착온도를 100~400°C의 범위로 변화시켜 얻은 박막의 결정성을 알아보기 위하여 X선 회절 패턴을 측정하였으나, 역시 전반적으로 결정상에 해당하는 피크가 관찰되지 않았다. Raman 산란법으로 박막 내의 미세결정상의 체적분율을 구하여 그림 9에 나타내었다. 기판온도가 100°C에서 250°C까지 증가함에 따라 미세결정상이 34%에서 58%까지 증가하다가 300°C이상에서는 30%이하로 낮아졌다. SiH_4 를 기체원으로 실리콘 박막을 화학증착하는 경우 활성화에너지가 낮은 반응들은 다음과 같다[18].



따라서 기판온도가 낮은 경우는 SiH_2 radical이 많이 형성되고, 기판온도가 증가할수록 SiH_3 와 Si 의 증착이 활발해질 것으로 예상된다. 한편 Tsai 등[19]은 저온에서는 SiH_2 radical이 주된 증착물이 되어 미세결정상을 형성하게 되고, 고온에서는 SiH_3 radical이 주로 흡착하게 되어 비정질이 형성된다고 제시하였다. 역시 PH_3 를 도핑한 n-Si의 PECVD에서도 350°C 를 전후로 비정질에서 다결정상으로 전이한다고 보고된 바[20] 있다. 이를 종합할 때 본 연구에서도 저온에서 미세결정상이 잘 발달된 것은 기판온도가 낮을 때 SiH_2 radical의 형성이 활발하게 되어 미세결정상의 생성이 용이했던 것으로 생각된다.

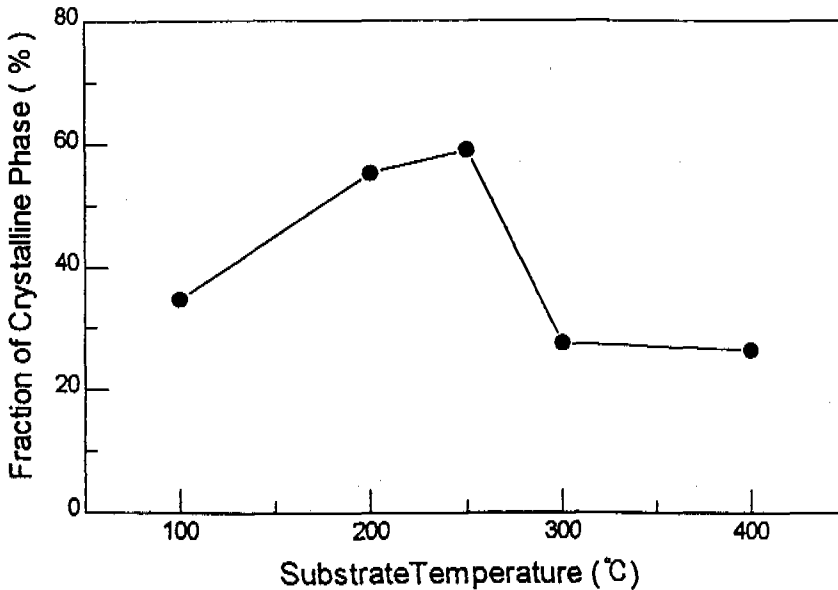


Fig. 9. Fraction of crystalline phase vs. substrate temperature.

그림 10에 기판온도에 따른 박막 내 수소량의 변화를 나타내었다. 기판온도가 100°C 에서 400°C 까지 증가함에 따라 수소량은 16.1 at.%에서 3.8 at.%까지 단조감소함을 보이고 있다. 증착중에 SiH_4 와 B_2H_6 가 분해되어 생성된 수소는 박막 내에 잔류하기도 하지만 일부는 다시 증발하여 방출된다. 따라서 기판온도가 증가할수록 수소의 증기압이 증가하므로 수소잔류량은 감소한다[21]. 특히 450°C 에서는 SiH_4 가 열적으로 분해하기 때문에 그 이상의 온도에서는 수소화 실리콘 박막의 증착이 곤란하다.

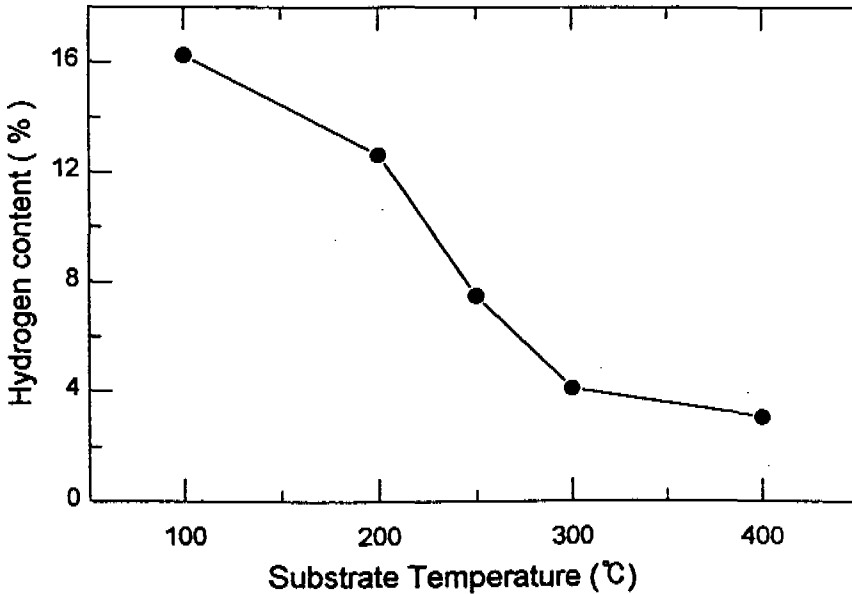


Fig. 10. Hydrogen content in the film vs. substrate temperature.

그림 11에 기판온도에 따른 박막의 광학적 에너지 밴드갭의 변화를 나타내었다. 기판온도가 증가할수록 $E_{g,opt}$ 은 감소하다가 250°C 이상의 온도에서는 거의 일정함을 보이고 있다. 비정질 실리콘의 에너지 갭은 금지대 내의 국재준위밀도(localized-state density)가 증가할수록 감소하는 것으로 알려져 있다[3]. 또한 박막내의 수소는 미결합상태의 Si-bond와 결합하여 결함밀도를 감소시키는 역할을 한다. 따라서 그림 10에서 보았듯이 기판온도가 증가함에 따라 막의 수소량이 감소하여 결함밀도가 증가하게 되고, 이로 인해 광학적 밴드갭이 감소하는 것으로 사료된다. 그러나 기판온도가 250°C 이상인 경우 E_g 가 더 이상 감소하지 않는 것은 비정질에서 다결정 실리콘의 발달로 추측되나 현재로서는 명확하지가 않다. 한편, 박막의 비저항을 측정된 결과 기판온도에 무관하게 거의 $10^3 \Omega\text{cm}$ 정도의 값을 나타내었다. 본 실험에서 기체농도비 $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ 가 10^{-2} 정도여서 붕소의 고용한계에 도달했기 때문으로 생각된다.

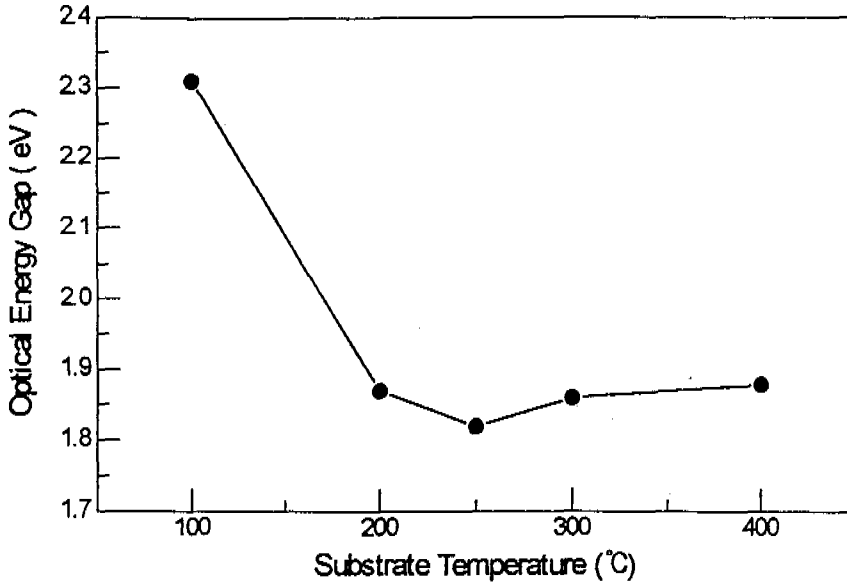


Fig. 11. Optical energy gap vs. substrate temperature.

4. 결 론

B_2H_6 , SiH_4 , Ar 혼합 플라즈마를 이용하여 유리기판 위에 비정질 실리콘박막을 증착하였다. 기상도핑율인 $[B_2H_6]/[SiH_4]$ 을 $3.19 \times 10^{-3} \sim 5.1 \times 10^{-2}$ 범위에서, 기판온도를 $100 \sim 400^\circ C$ 범위에서 각각 변화시키면서 증착한 박막의 물성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 붕소의 도핑농도가 증가함에 따라 박막의 증착율은 증가하였고, 광학적 밴드갭은 감소하였다. 이는 붕소가 실리콘과 수소의 휴착을 촉진하지만 박막 내의 결함농도를 증가시켰기 때문으로 사료된다. 박막의 비지향은 기상도핑율이 증가함에 따라 감소하다가 한계치에 도달하였다. 본 연구결과 $[B_2H_6]/[SiH_4]$ 이 7×10^{-3} 일 때 붕소도핑의 고용한계로 보인다. 한편, 기판온도가 증가함에 따라 광학적 밴드갭은 감소하였는데, 이는 기판온도가 증가함에 따라 수소의 박막 잔류량이 감소하여 결함밀도가 증가하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. K. Takahashi and M. Konagai, *Amorphous Silicon Solar Cells*, John Wiley, New York (1986).
2. H. Sakai, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34**, 9 (1994).
3. R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge Univ., Cambridge (1991).
4. E. Bertran, J. L. Andujar, A. Canillas, C. Roch, J. Serra, and G. Sardin, *Thin Solid Films* **205**, 140 (1991).
5. R. Banerjee, D. Das, A. K. Batabyal, and A. K. Baura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1320 (1989).
7. M. Sumiya, M. Kawasaki, J. Kocka, and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L97 (1995).
8. Y. Hishikawa, M. Sasaki, S. Tsuge, and S. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4373 (1994).
9. M. K. Chu, J. S. Byun, H. B. Jeon, K. H. Lee, M. Park, K. C. Park, J. Jang, H. R. Park, D. W. Kim, and K. S. Yoon, *Proc. 1994 IEEE First World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii*, 547-51 (1994).
10. J. H. Jang and K.S. Lim, *Tech. Digest Jap.-Kor. Joint Sem. Photovoltaics*, 53-60. (1995).
11. J. P. M. Schmitt, *Thin Solid Films* **174**, 193 (1989).
12. W. R. Runyun, *Semiconductor Measurement and Instrumentation*, McGraw-Hill, New York (1975).
13. R. A. Street, D. K. Biegelson, J. C. Knights, *Phys. Rev.* **B24**, 969 (1981).
14. Z. Iqbal, S. Verprek, A. P. Webb, and P. Capezzuto, *Sol. State Comm.* **37**, 993 (1981).
15. J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, Spinger-Verlag, Berlin (1984).
16. H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, and S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. B* **100**, 43 (1980).
17. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
18. J. C. Knights, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18-1**, 101 (1979).
19. C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang, and B. Wacker, *J. Appl. Phys.* **59**, 2998 (1986).
20. J. N. Lee, B. J. Lee, and B. T. Ahn, *Fabrication and Characterization of Advanced Materials*, ed. S. W. Kim and S. J. Park, MRS Korea, 1131-6 (1995).
21. F. J. Demond, G. Muller, H. Damjantschitsch, H. Mannsperger, S. Kallbitzer, P. G. LeComber, and W. E. Spear, *J. Physique* **42**, C4 (1981).