

플라즈마 화학기상 증착방식으로 성장시킨 비정질 실리콘 카바이드 박막의 열처리 효과에 관한 특성분석

Investigation of Annealing Effect for a-SiC:H Thin Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

박문기*, 김용탁**, 최원석*, 윤대호**, 홍병유*

(Mungi Park*, Yong-Tak Kim**, Wonseok Choi*, Dae-Ho Yoon**, Byoungyou Hong*)

Abstract

In this work, we have investigated the dependence of annealing temperature(T_a) on optical and electrical properties of amorphous hydrogenated SiC(a-SiC:H) films. The a-SiC:H films were deposited on corning glass and p-type Si(100) wafer by PECVD (plasma enhanced vapor deposition) using SiH₄+CH₄+N₂ gas mixture. The experimental results have shown that the optical energy band gap(E_{opt}) of the a-SiC thin films was unchanged in the range of T_a from 400°C to 600°C. The Raman spectra of the thin films annealed at high temperatures have shown that the graphitization of carbon clusters and micro-crystalline silicon occurs. The current-voltage characteristics have shown good electrical properties at the annealed films.

Key Words(중요용어) : a-SiC:H, PECVD, Optical band gap, Annealing temperature

1. 서 론

실리콘 카바이드(SiC)는 용점과 경도가 높고, 고온에서 기계적 성질이 우수하여 내산화, 내부식, 내마모, 열 충격 방지 등 주로 고온구조재료의 용도로 사용하기 위하여 오래 전부터 연구대상이 되어왔다^{1,2)}. SiC는 구조에 따라 크게 결정질과 비정질로 나뉘어진다. 1977년 Spear 등에 의해 최초로 보고된 비정질 SiC는 제조방법에 따라 재료자체의 물성, 즉 상태밀도 분포의 조절이 용이하며, 비교적 쉽고 다양하게 광학적·전기적 특성을 얻을 수 있고³⁾, 상대

적으로 낮은 온도에서 생성이 가능하여 여러 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 특성을 가지고 있는 비정질 SiC는 태양전지⁴⁾ 및 광전소자, Schottky 다이오드 등에 응용되고 있다⁵⁾. 또한, 현재까지 태양전지의 반도체 재료로 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막이 대부분 사용되어 왔다. 그러나 a-Si:H 박막을 이용한 태양전지의 경우, 가시광선의 조사에 따른 박막 내 결합생성 및 소자특성의 열화(degradation) 현상 (Staebler-Wronski 효과)이 나타나게 된다⁶⁾. 특히 이러한 불안정성은 소자의 장시간 동작시 온도 상승에 의해 더욱 심각한 영향을 미치게 된다⁷⁾.

본 연구에서는 태양전지의 창(Window)층으로 활용하기 위한 구조적, 화학적 및 열적으로 매우 안정된 물성을 가지고 있는 수소화된 비정질 SiC(a-SiC:H) 박막을 얻기 위하여 동일한 조건에서 막을 증착한 후, 최적 조건에서 증착된 a-SiC:H 박

* 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

(경기도 수원시 장안구 천천동, Fax: 031-290-7179)

E-mail : byhong@yurim.skku.ac.kr)

** 성균관대학교 금속 재료공학부

2000년 8월17일 접수, 2000년 9월 21일 심사완료

막을 400~600℃로 열처리를 하여 열처리 전후 및 열처리온도에 따른 막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성변화를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 불순물의 오염을 방지하기 위하여 증착실과 준비실로 구성된 load-lock RF-PECVD (plasma enhanced vapor deposition) 장치를 이용하여 a-SiC:H 박막을 증착하였다. 이 장치는 반응가스를 $[N_2]/[SiH_4+CH_4] = 1$ 로 혼합하여 R.F. (radio frequency : 13.56 MHz) 전력에 의해 여기상태로 활성화시키며, 종래의 PECVD와는 달리 시료의 증착면이 아래로 향하고 있어 불순물에 대한 오염을 줄일 수 있다. 기판은 1.9x1.9cm의 corning glass와 p형 Si wafer(100)를 이용하였으며, 전극간격은 15.6mm로 유지한 상태에서 30분간 증착하였다. a-SiC:H 박막의 증착조건을 표1에 표시하였다.

표 1 a-SiC:H 박막 증착조건
Table 1 Condition for preparation of a-SiC:H thin films

R.F.	13.56 MHz
Power	300 W
SiH ₄	5 SCCM
CH ₄	5 SCCM
N ₂	10 SCCM
작업 진공도	1 Torr
기판 온도	100 °C

제작된 a-SiC:H 박막은 quartz tube로 N₂분위기 하에 400℃~600℃에서 90분씩 열처리를 하였다. 두께측정은 α -step을 사용하였고, 표면의 거칠기는 AFM(Atomic force microscopy)을, 분자간의 결합상태는 Raman spectrophotometer를, 그리고 박막의 투과도는 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 측정하였으며, Evaporator로 Aluminum을 증착하여 a-SiC:H 박막의 전류-전압(I-V)특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV-visible spectrophotometer를 이용한 광학적 특성 분석

RF-PECVD방법으로 증착되어진 a-SiC:H 박막의

투과도와 흡수계수, E_{opt} 등을 구하기 위해 UV-vis로 코닝 유리에 성장시킨 박막을 300nm에서 1100nm까지의 범위에 걸쳐 측정하였다. 흡수계수(α)는 측정 결과로부터 구해지는 박막의 투과도를 이용하여 빛의 진행 경로(x) 당 세기(I)의 감소율로 정의하며, 식 (1)을 이용하여 구할 수 있고, Tauc 밴드갭(E_{opt})은 식 (1)에서 얻어진 흡수계수와 식 (2)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{-1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx} \quad (1)$$

이때, $I = I_0 e^{-\alpha x}$ 이며 I_0 는 입사되는 빛의 세기이다.

$$\sqrt{ah\nu} = B^{Tauc} (h\nu - E_{opt}) \quad (2)$$

식 (2)에서 B 는 상수, $h\nu$ 는 광자에너지(Photon energy), α 는 흡수계수이다⁸⁾.

Tauc plot은 직선(linear)구간을 설정하는데 어려움이 있어, 흡수계수가 10^4cm^{-1} 일 때의 광자 에너지를 나타내는 E_{04} 를 결정하여 Tauc 밴드갭과 비교하였다.

열처리 온도가 증가할수록 박막의 흡수계수가 증가하는 것을 그림 1에서 보여주고 있다. 이러한 결과는 Raman spectra에서 보여지는 것처럼 열처리온

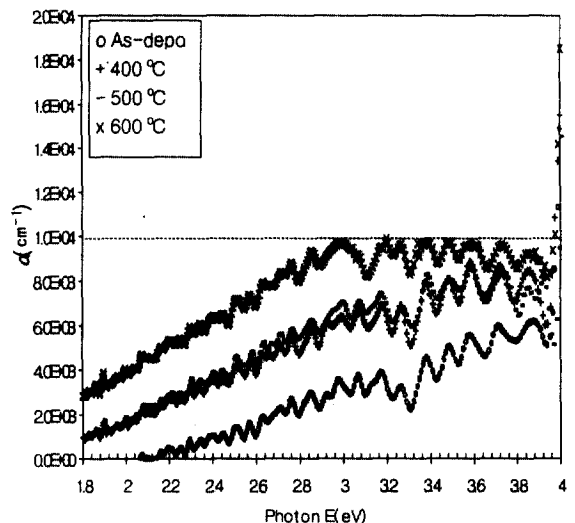


그림 1 열처리 온도변화에 따른 박막의 흡수계수
Fig. 1 absorption coefficient of thin films with annealing temperatures

도가 증가할수록 sp^3/sp^2 비율이 감소하는 측정결과로부터 설명될 수 있다. 열처리를 수행함에 있어서 광학적 밴드갭은 3.8~3.9eV, E_{ω} 는 3.9~4.0eV로써 거의 변하지 않았다.

3.2 Raman spectrum 분석

a-SiC:H 박막의 Si와 C의 결합상태에 대한 정보를 얻는 가장 유효한 수단으로 Raman spectra를 이용한다. 각 결합 상태에 따른 결합에너지는 Si-Si의 경우 42.2kcal/mol, C-C의 경우는 70.4kcal/mol, Si-C의 경우 69.3kcal/mol로 보고되었다⁹⁾. 이들 Raman spectra의 변화는 Si-Si 결합 피크는 300~600 cm^{-1} 에서, C-C는 1300~1600 cm^{-1} 에서, 그리고 Si-C는 600~1000 cm^{-1} 에서 관측할 수 있다고 보고되었다^{10,11)}. 그림 2의 Si 기판 위에 약 1200Å의 두께로 증착된 a-SiC:H 박막의 Raman spectra를 비교하면, 높은 온도에서 열처리를 한 a-SiC:H 박막의 경우 sp^2 graphite에 의한 1580 cm^{-1} 근처에서의 'G' band 와 disordered 미세결정(micro-crystalline) graphite에 의한 1355 cm^{-1} 근처에서의 'D' band가 비대칭적으로 나타나 있으나, 열처리 전의 a-SiC:H 박막의 경우에는 'D' peak는 거의 나타나지 않고 있다. 이는 열처리 전의 박막은 대부분의 탄소원자가 sp^3 결합으로 구성되어 있음을 의미한다¹²⁾. 또한 520 cm^{-1} 에서 관찰되는 Si의 피크는 온도가 점점 증가할수록 피크의 형태가 c-Si wafer와 일치하는 현상을 보여줌으

로써, 500 $^{\circ}C$ 이상에서 열처리를 한 박막에서는 미세 결정 Si이 성장하였음을 알 수 있다. 그러나 본 실험을 위해 성장시킨 박막에서는 600~1000 cm^{-1} 에서 관측된다고 보고되는 Si-C피크들은 관찰되지 않았다

3.3 Atomic force microscopy를 이용한 표면분석

그림 3 열처리 전의 a-SiC:H 박막 표면
Fig. 3 As-deposited a-SiC:H thin film surface

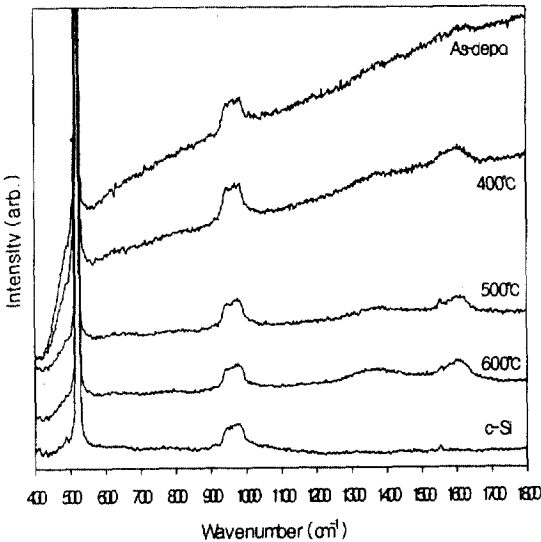


그림 2 열처리 온도변화에 따른 Raman spectra
Fig. 2 Raman spectra with annealing temperatures

그림 4 500 $^{\circ}C$ 열처리후의 a-SiC:H 박막 표면
Fig. 4 the surface of a-SiC:H thin film annealed at 500 $^{\circ}C$

그림 5 600 $^{\circ}C$ 열처리 후의 a-SiC:H 박막 표면
Fig. 5 the surface of a-SiC:H thin film annealed at 600 $^{\circ}C$

AFM을 이용하여 열처리 전후의 a-SiC:H 박막의 표면 및 거칠기를 비교 관찰하였다. 다른 연구결과¹³⁾에서도 보여지는 것처럼 열처리 온도가 증가하면서 a-SiC:H 박막의 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 열처리 이전의 a-SiC:H 박막의 rms값은 0.282nm이며 600°C로 열처리한 후의 rms값은 24.479nm로 증가하였다. 이는 Raman spectra에서 알수있듯이 열처리온도가 증가하면서 결정화가 진행되면서 grain 크기가 커지면서 표면이 거칠어진다고 예측된다.

3.4 전류-전압 (I-V) 특성분석

비저항이 8Ωcm인 p형 Si 에 질소가 첨가된 n형 a-SiC:H 박막을 1200Å 두께로 증착한 a-SiC:H/c-Si 이중 접합다이오드를 제작하여 열처리 전후의 전류-전압(I-V)특성을 비교하여 그림 6에 나타내었다. 높은 온도에서 열처리를 수행할수록 순방향에서 전류가 더욱 더 지수함수의 형태로 증가함을 알 수 있었다. 또한 역방향 전류는 열처리 온도가 증가할수록 미세결정구조가 형성이 됨에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 전류의 변동폭이 1.49x10⁻⁵(A)에서 23.1x10⁻⁵(A)로 산란이 있으나, 절대적인 크기는 비교적 작기 때문에 이번 실험결과로 얻어진 a-SiC:H 박막이 전기적으로 매우 우수한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

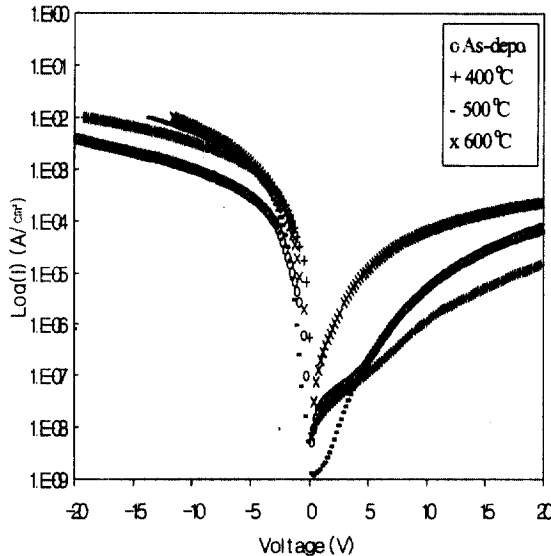


그림 6 열처리 온도변화에 따른 전류-전압 특성 곡선
Fig. 6 Current-voltage characteristic with annealing temperatures

4. 결 론

Radio frequency를 이용한 PECVD 방법으로 열처리 온도(400~600°C)를 변화시켜가며 성장된 a-SiC:H 박막의 전기적, 광학적 특성을 관찰하였다. 열처리 온도가 500°C이상일수록 미세결정 Si이 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 열처리 온도가 증가함으로써 표면의 조도가 조금씩 나빠졌으나, 광학적 밴드갭은 거의 변하지 않아 열적 안정도가 상당히 우수하다는 것을 보여주고 있다. 순방향전류는 열처리 온도가 증가할수록 더욱 더 지수함수의 형태로 증가하며, 역방향 전류는 열처리 온도가 증가할수록 미세결정구조가 형성이 됨에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 산란되는 전류의 변동폭의 크기는 비교적 작기 때문에 이번 실험결과로 얻어진 a-SiC:H 박막이 전기적으로 매우 우수한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

참고 문헌

- [1] J. Xu, W. J. Choyke and J. T. Yates Jr., "Amorphous SiC film formation on Si(100) using electron beam excitation", Applied Surface Science, 120, pp. 279-286, 1997.
- [2] 고준호, 우성일, "실리콘 카바이드 박막 제조를 위한 증착 반응연구", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 4, No. 4, p. 346, 1991.
- [3] D. A. Anderson and W. E. Spear, "Electrical and optical properties of amorphous silicon carbide, silicon nitride and germanium carbide prepared by the glow discharge technique", Phil. Mag., 35, pp. 1-16, 1978.
- [4] T. Matsuoka, Y. Kuwano, "Quality improvement in a-Si films and their application to a-Si solar cells", IEEE Trans. Electron Devices, 37, p. 397, 1990.
- [5] L. Magafas, N. Georgoulas and A. Thanailakis, "The influence of metal work function on electrical properties of metal/a-SiC:H schottky diodes", Microelectron. J., 28, pp. 107-114, 1997.
- [6] 김용상, 이성규, 전명철, 박진석, 한민구, "광 CVD에 의한 비정질 실리콘 박막 특성 향상", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 7, No. 2, p. 346, 1991.

- [7] H. J. Hovel, in *Semiconductor and Semimetals: vol.11; Solar cells*, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, London, 1975.
- [8] J. P. Conde, V. Chu, M. F. da Silva, A. King, Z. Dai, J. C. Soares, S. Arekat, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, F. Giorgis and C. F. Pirri, "Optoelectronic and structure properties of amorphous silicon-carbon alloys deposited by low-power electron-cyclotron resonance plasma-enhanced chemical-vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 85, p. 3329, 1999.
- [9] J. Saraie, Y. Fujii, M. Yoshimoto, K. Yamazoe and H. Matunami, "Preparation of hydrogenated amorphous Si-C alloy films and their properties", *Thin Solid Films*, 117 pp. 59-69, 1984.
- [10] S. E. Hicks, A. G. Fitzgerald, S. H. Baker and T. J. Dines, "The structural, chemical and compositional nature of amorphous silicon carbide films", *Phil. Mag B*, 62, pp. 193-212, 1990.
- [11] Y. Inoue, S. Nakashima and A. Mitsuishi, "Raman spectra of amorphous SiC", *Solid State Communications*, 48, pp. 1071-2075, 1983.
- [12] 박진석, "다이아몬드상 탄소/실리콘 이종접합 태양전지의 특성 및 신뢰성 분석에 관한 연구", 96 전력기술기초연구 학술발표 논문집, p. 191, 1996.
- [13] 김성구, 박계춘, 유용택, "열처리온도에 따른 CdS 박막 특성", *전기전자재료학회 논문지*, Vol. 7, No. 1, p. 51, 1994.