

98-JB-01-03-A-01

GOVP 12008833

극미세구조기술개발  
Development of Nano Structure Technology

나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 제조 및  
특성 연구

Growth and Characterization of Nanocrystal  
Silicon Carbide Thin Films

동국대학교

과학기술부

# 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “극미세구조기술개발사업”과제 (세부과제 “나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 제조 및 특성 연구”) 의 보고서로 제출합니다.

1999. 10. 9

주관연구기관명 : 동국대학교

주관연구책임자 : 신 동 혁

# 요 약 문

## I. 제 목

나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 제조 및 특성 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

비정질 반도체의 장점인 대면적 성장, 넓은 에너지갭, 그리고 물성의 연속적 제어특성과 단결정 반도체의 장점인 우수한 전기적 특성을 동시에 갖는 물질을 개발하려는 것이 본 연구의 근본 발상이다. 단결정 실리콘 카바이드는 전자 이동속도가 높고, 항복 전압이 높으며, 화학적 안정성이 뛰어난 넓은 에너지 금지대역(2.2~2.9 eV)의 반도체 물질이어서 고온, 고전력 소자로의 응용가능성이 크다. 그러나 단결정 성장 온도가 너무 높다는 점과 대면적 SiC기판의 부재, 기판의 생산원가가 비싸다는 점, 그리고 Si 위의 이종 증착시 격자 부정합에 의한 결정 결함과 계면상 void 형성의 문제는 SiC를 이용한 소자 연구 및 개발과 상업적 이용에 커다란 문제로 남아 있다. 한편, 결정성이 없는 비정질 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 유리등의 기판 위에 생성이 가능하다. 특히 a-SiC:H 박막에서 탄소원자의 조성비에 따라 광학적 에너지 띠 간격( $E_{opt}$ )이 변화한다는 사실이 알려져 있으므로, 광전소자에의 응용에 큰 잠재성이 있다. 또한 원자들의 비배열적 구조로 인하여 전자의 천이시 선택률이 완화되어 발광의 효율이 높을 수 있다. 따라서 미소결정질, 즉 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 제작하여 전기적, 광학적 특성을 개선할 경우, 미소결정질 박막의 연구가 아직 활성화되지 못한 점을 고려한다면, 결정질과 비정질의 중간 단계에 대한 물리적 현상의 고찰에 대해 새로운 관심을 환기시킬 수 있으며, 결정질에 의한 전류 주입의 증대로 높은 광전효과를 기대할 수 있는 새로운 재료의 개발이 가능할 것이다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

Plasma Enhanced CVD 장치를 제작하고, 단결정(3C-SiC)과 비정질(a-SiC:H)에 걸친 박막 성장 기술을 개발한다. 단결정 SiC의 성장기술 개발로 SiC의 미소 결정화에 따르는 측정 방법과 성장 조건을 확보한다. 한편, 비정질 내지 다결정질의 SiC는 Si, C, H의 조성과 결정구조에 따른 전기적, 광학적 특성의 영역이 매우 넓다. 따라서 성장조건에 따른 박막의 구조 및 특성을 파악하기 위해서 각각의 성장조건이 박막에 미치는 영향이 체계적으로 조사되고 양질의 박막을 재현성 있게 성장할 수 있도록 한다. 박막의 구조 개선과 미세결정화 여부는 박막의 전기적 특성에 매우 큰 영향을 미치고 소자 제작시 소자의 특성을 좌우하게 된다. SiC:H 박막을 미세결정화하여 나노크리스탈 구조로 바꾸기 위해서, 성장조건과의 상관관계 뿐 아니라 박막의 핵화과정과 성장과정을 밝힘으로써 결정화에 유리한 성장조건을 확보하고, 우수한 전기적 특성을 갖는 나노크리스탈 구조의 박막 성장을 이루도록 한다. 이후 나노결정질의 실리콘 카바이드(nc-SiC:H)박막을 성장하여 결정성과 전기적, 광학적 특성을 평가한 후 박막의 특성을 개선하는 노력을 하고, 성장된 nc-SiC 박막에 불순물 도핑을 하여 pn 접합을 실시하는 것을 그 내용으로 하였다.

### IV. 연구개발결과

1단계 목표는 단결정의 3C-SiC 박막과 양질의 a-SiC:H 박막을 성장시키는 것이다. 단결정 SiC의 성장기술 개발로 SiC의 미소 결정화에 따르는 성장 조건과 성장 역학을 파악하였다. 이에 따라 성장 온도, RF 출력, 수소 희석비, 압력 등의 성장조건이 박막의 구조에 어떠한 영향을 미치며, optical energy gap( $E_{opt}$ )과 박막의 구조적 특성간에 상호 어떠한 관계가 있는지 조사하였다. 비정질 박막의 성장 후 2단계 목표는 박막의 나노결정화이다. 성장 변수에 따른 박막의 특성을 주의 깊게 고찰하며 실험을 실시하여 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장에 성공할 수 있었다. IR spectrum으로부터 성장된 박막의 구조적인 결합 형태와 수소 함량을 정성적으로 고찰하여 효과적으로 나노결정질로 접근하였으며 TEM으로 박막내의 결정성과 결정질의 종류, 크기를 분석할 수 있었다. 이후 박막내 결정립을 더욱 발전시켜 불순물의 전기적인 활성화 방안을 모색한 후 전기적 특성을 제어하였다. 제3단계로 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 구조적 개선을 통한 전기적 특성의 향상과 불순물 도핑을 통한 p-type과 n-type의 전기적인 특성을 제어하였다. 결과적으로 1.7 eV ~ 3.1 eV 범위의 에너지갭의 제어가 가능하면서 전기적 특성이 개선된 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 성장하였다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

고효율의 태양전지나 TFLED(Thin Film Light Emitting Diode), TFEL (Thin Film Electroluminescence) 소자 등 대면적의 발광소자로의 응용이 활발해 질 것으로 기대된다. 특히 전 가시광 영역에서의 발광 가능성과 같은 여러 장점을 갖고 있어서 컬러 이미지 센서나 대면적 다색 발광을 이용한 평판디스플레이의 제작이 가능할 것이다.

이러한 가능성을 보다 구체화하는 기초 작업을 본 과제에서 수행하였다. 그러나 발광소자의 개발 이전에 적절한 공정 개발이 선행되어야 할 것이며, 아울러 이미 달성한  $10^{-4}/\Omega\text{cm}$ 의 전도도를 갖는 p-type 박막의 전기적 활성도를 더욱 개선시키면 기존의 공정 방법을 적용한 발광 소자로의 가능성을 구현할 수 있으리라 판단한다. 현재로서는 투명 전극을 기판으로 사용하지 않는 범위에서의 solar cell, uv or X-ray detector 등의 광 소자 개발을 진행 중이며, 특히 결정성을 보유한 박막특성의 극대화를 위해서 TFT 등 전력소자 개발을 모색함으로써 신재료 개발에 따르는 기초 연구를 지속적으로 수행할 예정이다.

## S U M M A R Y

Hydrogenated amorphous silicon carbide ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ) is a potential material for large area optoelectronic devices in a wide spectral range due to the continuously controllable optical and electrical properties. There are many possible applications such as solar cells, thin film light emitting diodes (TFT-LEDs) and thin film electroluminescence devices (ELDs) for flat panel displays (FPDs). Because of the capability of the material to emit light in the full visible wavelength range, it is an especially promising material for large area color display devices.

However, the poor electrical properties of  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  make it difficult to fabricate optoelectronic devices. Dark conductivity of  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  is about  $10^{-10}/\Omega\text{cm}$  or below that. If it is possible to grow nanocrystalline silicon carbide (nc-SiC) at conditions similar to that for the growth amorphous silicon carbide, the electrical properties can be improved so that large area, thin film optoelectronic devices may be fabricated using silicon carbide.

In this study, after setting up a PECVD system, we deposited a single crystalline and amorphous silicon carbide. The effects of growth conditions to the thin films were considered so that it would be reproducible and have high qualities. Subsequently nanocrystalline silicon carbide thin films have been deposited and the structural, electrical, and optical properties were investigated. And then the efforts to make the thin films better were carried out. We have performed the activation of impurities electrically and pn hetero-junction with nanocrystalline silicon carbide thin films.

Firstly we have grown a single crystalline silicon carbide (3C-SiC) on Si(100) substrates by thermal CVD method. We considered the effects of buffer layer at interface between Si and 3C-SiC. Large amounts of hydrocarbon under the carbonization process reduced the size of voids on Si substrate and increased the density of voids.

$a\text{-SiC:H}$  thin films have been deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method. It is noted that the ratio of C/Si and the degree of  $\text{H}_2$  affect the characteristics of  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . The ratio of silane and

hydrocarbon in gas phase during PECVD process have an influence on structure and optical, electrical properties. The dependence of the growth rate on the gas flow ratio is quite different from the results obtained for the growth using  $C_2H_2$  gas instead of  $CH_4$ . We could control the properties of the films by varying the gas flow ratio of  $CH_4$  and  $SiH_4$  ( $y = [CH_4/SiH_4]$ ). As the ratio  $y$  increased from 0.0 to 1.5, the optical energy gap ( $E_{opt}$ ) increased from 1.4 to 2.7 eV, and refractive index ( $n$ ) decreased from 3.5 to 2.0.

Nanocrystalline silicon carbide thin films have been deposited by PECVD using  $SiH_4$ ,  $CH_4$ , and  $H_2$  gases. The effects of gas mixing ratio ( $CH_4/SiH_4$ ), deposition temperature, and RF power on the film properties have been studied. The growth rate and the optical energy gap depends critically on the growth conditions. As the deposition temperature is increased from 300 °C to 600 °C, hydrogen and carbon content in the film decreases and as a result the optical gap decreases. At the deposition temperature of 600 °C and RF power of 150 W, the film structure is nanocrystalline. As the result of the nanocrystallization the dark conductivity is greatly improved.

Depending on the relative position of the plasma generation relative to the substrate, the deposition method can be distinguished as conventional Plasma Enhanced Chemical Vapor deposition (PECVD) and Remote Plasma Chemical Vapor deposition. The structural and electrical properties of the silicon carbide thin films grown by PECVD and RPCVD at various RF power levels have been studied. In both cases, the growth rate decreased while the optical gap increased from 2.0 eV to 3.0 eV as the RF power was increased from 50 W to 150 W. Using high resolution TEM and selected area diffraction pattern, we have observed that the films are nanocrystalline with grain sizes about 30 nm for PECVD films and about 60 nm for RPCVD films. Films grown by PECVD and RPCVD methods showed nearly the same optical properties. However, the RPCVD films showed great improvement in the electrical properties compared with the PECVD films. For example, the dark conductivity of RPCVD films were  $10^3 - 10^6$  times higher than those of the PECVD films. This improvement is thought to be the result of enhanced activation of the impurities as well as the improved crystallinity of the RPCVD films. We could control the electrical properties. This basic research would make it possible to realize a optoelectronic devices from nanocrystalline silicon carbide.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	11
Chapter 2. State of the art of Nanocrystal Silicon Carbide thin films .....	13
Chapter 3. Experiments and Results .....	15
§ 1. Growth of single crystal silicon carbide .....	15
§ 2. Growth of amorphous silicon carbide .....	23
§ 3. Growth of nanocrystal silicon carbide .....	35
§ 4. Impurity doping .....	46
Chapter 4. Attributions .....	57
Chapter 5. Applications of Results .....	59
Chapter 6. References .....	60



# 목 차

제 1 장 서	론	.....	11
제 2 장	국내외 기술개발 현황	.....	13
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	.....	15
	제 1 절 단결정 실리콘 카바이드 박막의 성장	.....	15
	제 2 절 비정질 실리콘 카바이드 박막의 성장	.....	23
	제 3 절 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장	.....	35
	제 4 절 박막의 전기적 특성 제어	.....	46
제 4 장	연구개발목표 달성도 및 대외기여도	.....	57
제 5 장	연구개발결과의 활용계획	.....	59
제 6 장	참고문헌	.....	60

## List of Tables

Table 1. Refractive index and thickness of a-SiC:H films

Table 2. Parameters used for PECVD growth

## List of Figures

Figure 1. Schematic diagrams of LPCVD system

Figure 2. Models for carbonization (a) low nucleation density with large size of voids on Si substrate, (b) medium nucleation density with medium size of voids, (c) high nucleation density with little size of voids

Figure 3. Schematic diagrams of time and temperature for carbonization

Figure 4. Schematic diagrams of time and temperature for epitaxy of 3C-SiC

Figure 5. SEM images for surface of substrates after carbonization under (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 50 sccm, and (d) 100 sccm of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas (5 % in H<sub>2</sub>) at 1270 °C for 2 min

Figure 6. XRD pattern of the SiC thin film grown at (a) 1270 °C and (b) 1330 °C

Figure 7. The schematic diagrams of PECVD system

Figure 8. Growth rate of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub> ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W)

Figure 9. Raman spectra of a-SiC:H thin films ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W)

Figure 10. Refractive index of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub> ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W)

Figure 11. Optical transmission of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>

Figure 12. Absorption coefficients of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>

Figure 13. Optical energy gap(E<sub>opt</sub>) of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub> ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W)

Figure 14. Dark conductivities of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>.( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W)

- Figure 15. Growth rate of nc-SiC as a function of temperature
- Figure 16. Optical energy gap of nc-SiC thin films as a function of temperature (0.4 Torr, 50 W)
- Figure 17. Optical energy gap of nc-SiC thin films as a function of RF power (0.4 Torr, 600 °C)
- Figure 18. IR absorption spectra of  $\text{Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  thin films with different temperature (50 W)
- Figure 19. IR absorption spectra of nc-SiC:H thin films with different RF power at 600 °C
- Figure 20. Electron beam diffraction pattern of nc-SiC thin film grown at 600 °C and 150 W
- Figure 21. Dark field TEM image(a), and SAD pattern(b) of the films grown at 700 °C and 300 W on silicon wafer
- Figure 22. Dark conductivity of nc-SiC:H thin films as a function of temperature at 50 W
- Figure 23. Dark conductivity of  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  thin films as a function of RF power at various growth temperatures
- Figure 24. The Schematic diagrams of (a) PECVD and (b) RPCVD
- Figure 25. Growth rates of nc-SiC thin films as a function of RF power
- Figure 26. Optical energy gap of nc-SiC films grown by PECVD and RPCVD as a function of RF power
- Figure 27. (a) Plan view TEM dark field image of nc-SiC thin film grown by RPCVD with an RF power of 100 W. Typical grain sizes are 40-60 nm  
(b) Diffraction pattern from the same sample showing cubic silicon carbide phase
- Figure 28. Dark conductivities of nc-SiC thin films grown by PECVD and RPCVD. Films grown by RPCVD method have much higher dark conductivity than those grown by PECVD method
- Figure 29. Dark conductivities of nc-SiC films as a function of temperature. Films were grown at 600 °C with an RF power of 150 W
- Figure 30. The dark conductivity of  $\text{PH}_3$ -doped nc-SiC thin films
- Figure 31. The dark conductivity of  $\text{B}_2\text{H}_6$ -doped nc-SiC thin films
- Figure 32. The structure of hetero-pn junction
- Figure 33. Voltage and current characteristics for the hetero-pn junction

## 제 1 장 서 론

SiC는 전자 이동속도가 높고, 항복 전압이 높으며, 화학적 안정성이 뛰어난 넓은 에너지 금지대역(2.2~2.9 eV)의 반도체 물질이어서 고온, 고전력 소자로의 응용가능성이 크다[1]. 그러나 단결정 성장 온도가 너무 높다는 점과 대면적 SiC기판의 부재, 기판의 생산원가가 비싸다는 점, 그리고 Si 위의 이중 증착시 격자 부정합에 의한 결정 결함과 계면상 void 형성의 문제는 SiC를 이용한 소자 연구 및 개발과 상업적 이용에 커다란 문제로 남아 있다.

한편, 결정성이 없는 비정질 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 유리등의 기판 위에 생성이 가능하다. 수소화된 비정질 실리콘 카바이드(a-SiC:H)는 1981년 glow discharge에 의한 박막성장 및 전자농도의 조절이 가능하게 된 이후 대면적의 발광소자, 태양전지, 디스플레이 소자 등의 다양한 응용가능성으로 인해 많은 관심을 끌고 있다 [2]. 비정질 물질의 구조적 특징으로 원자 배열의 연속적인 주기성이 없다는 점은 밴드 모서리의 꼬리 부분을 형성하며 이로 인해 광학적·전기적 특성이 영향을 받는다. 이는 전자의 광전이에 있어서 K-선택률을 이완시켜 물질의 광흡수도가 증가하게 되는 원인으로 작용하여 광전소자에 있어서 발광효율을 증진시킬 수도 있다[3]. TFT-LCD 등에 이용되고 있는 기존의 비정질 실리콘(a-Si:H)과 비교할 때  $Si_{(1-x)}C_x$ 는 탄소의 조성비, 즉 x값을 변화시킴으로써 전기적, 광학적 성질을 조절할 수 있다는 장점을 갖고 있다. x 값에 따라 광학적 에너지갭  $E_{opt}$ 를 1.7 - 3.1 eV 에서 변화시킬 수 있으며, 이에 대응되는 파장 0.4-0.7  $\mu m$  영역에서의 각종 광전소자의 제작이 가능하다. 예를 들면 a-SiC:H는 대면적 비정질 태양전지의 에너지변환 효율을 높이기 위한 창 재료로서 사용되며, 동시에 높은 화학적 안정성 및 기계적 강도는 태양전지의 수명을 연장하는 효과도 가져왔다. a-SiC:H를 기반으로 하는 박막 발광 다이오드(TFLED), 박막 electroluminescence 소자, 박막 트랜지스터(TFT), photo-receptor, x-ray sensor, color sensor 등의 연구도 활발히 이루어지고 있다[4-6]. 또한 같은 IV-족 비정질 반도체로서 a-Si:H보다 에너지 갭이 작은 a-SiGe:H, a-SiSn:H와 절연체인 a-SiN:H 등이 속속 연구됨으로써 비정질 혼합물 반도체를 이용한 대면적의 응용 소자 개발이 크게 기대되고 있다.

일반적으로 비정질 반도체는 단결정과 비교하여 전기전도도 및 전하이동도가 낮으며, 열과 광조사에 따른 열화 등 물성면에서의 여러 가지 단점을 갖고 있어서, TFT-LCD의 경우 비정질에서 다결정질로 바뀌어 가는 추세이다. 비정질 반도체의 장점인 대면적과 단결정 반도체의 장점인 우수한 전기적 특성을 동시에 갖도록 하려는 것이다. a-SiC:H의 경우는 탄소 원자에 의한 에너지갭이 크며 해리 에너지가 상대적으로 높은

CH<sub>3</sub>와의 결합은 국부적인 결합과 결합 단절, 그리고 다중실리콘 결합을 유발하여 전기 전도도 및 전자의 이동도가 a-Si:H에 비해 더욱 낮으며, 불순물 도핑에 의한 전기적 특성의 제어가 매우 어렵기 때문에 비정질 실리콘 카바이드의 실용화는 극히 제한적으로만 이루어져 왔다[7,8]. 이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 수 마이크로미터 정도의 결정립 구조를 갖는 마이크로크리스탈 구조의 박막이 성장되고 있으나, 이를 위해서는 750 °C 이상의 성장온도가 필요하다. 대면적의 유리기판 위에 성장하는 것이 어려우며, ECR 등의 고출력, 고밀도 플라즈마원이 요구된다.

따라서 유리 기판 위에 성장이 가능한 600 °C 이하의 비교적 저온에서, 미세결정립 구조 즉 나노크리스탈 실리콘 카바이드(nc-SiC:H)박막을 제작하여 전기적, 광학적 특성을 개선할 경우 이를 이용하여 대면적의 가시광 발광소자, 고효율의 태양전지, 컬러 이미징 센서 등에의 응용이 활발히 이루어 질 것으로 기대된다.

본 과제에서는 비정질에서 단결정에 이르는 실리콘 카바이드 박막의 성장 기술을 개발하고, 성장조건에 따른 박막의 구조적 특성 및 전기적 광학적 특성을 연구함으로써 대면적 실리콘 카바이드 광전소자의 개발을 가능케 하고자 한다.

Plasma Enhanced CVD 장치를 제작하고, 단결정(3C-SiC) 박막과 비정질(a-SiC:H)박막의 성장 기술을 개발한다. 이후 나노결정질의 실리콘 카바이드(nc-SiC:H)박막을 성장하여 결정성과 전기적, 광학적 특성을 평가한 후 박막의 특성을 개선하는 노력을 하고 성장된 nc-SiC 박막에 불순물 도핑을 하여 pn 접합을 실시하는 것을 그 내용으로 하였다. 본 과제의 1단계 목표는 단결정의 3C-SiC 박막과 양질의 a-SiC:H 박막을 성장시키는 것이다. 3C-SiC는 고온의 성장온도와 Si 기판과 격자부정합이 성장시의 난점으로 여겨진다. 단결정 SiC의 성장기술 개발로 SiC의 미소 결정화에 따르는 측정과 성장 조건을 확보한다. 비정질 내지 다결정질의 SiC는 Si, C, H의 조성과 결정구조에 따른 전기적, 광학적 특성의 영역이 매우 넓다. 따라서 성장조건에 따른 박막의 구조 및 특성을 파악하기 위해서는 각각의 성장조건이 박막에 미치는 영향이 체계적으로 조사되어야 한다. 또한 양질의 박막을 재현성 있게 성장할 수 있도록 하여야 한다. 이에 따라 성장 온도, RF 출력, 수소 희석비, 압력 등의 성장조건이 박막의 구조에 어떠한 영향을 미치며, optical energy gap( $E_{opt}$ )과 박막의 구조적 특성간에 상호 어떠한 관계가 있는지 조사하였다. 비정질 박막의 성장 후 2단계 목표는 박막의 나노결정화 이다. 박막의 구조 개선과 미세결정화 여부는 박막의 전기적 특성에 매우 큰 영향을 미치고 소자 제작시 소자의 특성을 좌우하게 된다. SiC:H 박막을 미세결정화하여 나노크리스탈 구조로 바꾸기 위해서는 성장조건과의 단순한 상관관계 뿐 아니라 성장의 메카니즘에 대한 보다 구체적인 이해가 필요하다. 박막의 핵화과정과 성장과정을 밝힘으로써 결정화에 유리한 성장조건을 확보하고, 우수한 전기적 특성을 갖는 나노크리스탈 구조의 박막 성장을 목표로 한다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 1. nc-SiC 박막의 성장

일반적으로 단결정성장의 경우 CVD로 1300 °C 의 고온이 요구된다. cubic 구조의 경우 1000~1300 °C 의 온도가 소요되며[9,10], 4H 나 6H 같은 hexagonal 구조의 경우는 1500~2400 °C 의 온도가 필요하다[11,12]. PECVD 방식으로는 800 °C 이하에서 비정질 및 다결정( $\beta$  phase) 실리콘 카바이드가 형성되며, 저압의 고밀도 플라즈마를 발생시키는 ECR CVD 방식으로는 저온에서 다결정 실리콘 카바이드를 형성할 수 있다. Cheng 등은 ECR CVD 방식으로 실리콘 기판에 0.2 Torr, 1500 W, 500 °C 의 조건에서 다결정 실리콘 카바이드를 형성하였으며, 표면의 상태는 좋지 않지만 상온에서도 다결정 실리콘 카바이드를 형성하였다[13,14]. 그러나 반응 온도는 낮추었지만 고전력의 플라즈마가 요구된다. 단일 반응기(tetramethylsilane 등)로 비정질 실리콘 카바이드 박막을 증착하기도 하는데, 압력을 낮추어 플라즈마의 에너지를 높일 때 분해된 반응기의 농도는 증가하지만, 충분히 높지 않는 에너지에서는  $\text{CH}_3$  반응기와 Si 원자와의 cross linking으로 Si 원자에 의한 광학적 성질이 두드러지기도 한다[15]. 일반적으로 비정질 실리콘 카바이드는 PECVD 방식으로 200~300 °C 의 온도 범위에서 성장하며 1.7~3.5 eV의  $E_{\text{opt}}$ 을 보인다. 그러나 에너지 갭이 넓은 반면에 전기적 성질은 낮아서 전기전도도가  $10^{-14} \sim 10^{-9} / \Omega \text{ cm}$  정도이다. 다결정질의 비정질 실리콘 카바이드는 전기적 특성이 향상되나 에너지 갭이 3C-SiC에 해당하는 2.2 eV 정도로 한정되어 광소자로서의 유연성이 떨어진다.

본 연구에서는 PECVD 방식으로 유리 위에 반응이 가능한 저온에서 극미세결정질(nanocrystalline)의 실리콘 카바이드를 성장한다. 이때 넓은 에너지 갭을 확보한 채, 물성의 연속적 조절 가능과 함께 전기적 특성의 개선을 이루고자 하였다.  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{CH}_4$ 를 사용하여 온도변화에 따른 박막의 구조 변화와 성장 역학, 그리고 전기적, 광학적 특성의 변화를 조사하였다.

## 2. 광소자 응용

비정질 실리콘 카바이드 박막이 가장 우선적으로 응용되는 분야는 solar cell이며, solar cell의 주요 성능은 변환효율이다. 변환효율은 Photovoltaic system에서 비용 절감과 직결된다. a-Si은 그 공정 비용이 저렴하여 solar cell의 주된 재료로 이용된다. 여기에 p-type의 a-SiC 박막을 창 재료로 이용하여 변환효율을 늘리게 된 후, a-SiC 박막에 대한 관심은 증폭되었다[2]. 1989년 Nishikuni 등은 전체면적  $100 \text{ cm}^2$  인 모듈형태의 a-Si solar cell에서 9.6 %의 변환효율을 기록했다[16]. 이때 사용된 p-type a-SiC 박막의 광전도도(photoconductivity)는  $10^{-5}/\Omega\text{cm}$  이었다. 변환효율을 높이기 위해서는 더욱 투명하고 전도성이 높은 p-type의 접합물질이 요구된다. 이들은 그 이후에도 암전도도가 최대  $10^{-5}/\Omega\text{cm}$  인 p-type a-SiC 층을 post doping 방법으로 성장하기도 하였다. 한편, 고전도성의 물질로써 변환효율을 증진한 예도 있다. Han 등은 ECR-CVD로 성장한  $\mu\text{c-SiC/poly-Si}$  구조의 solar cell을 제작하여 AM1의 빛 조사시 14 % 이상의 변환효율을 기록했으며, 8시간의 조사에서도 성능이 20 % 정도로 줄이는 등 효율과 수명을 늘리기도 하였다[17]. p-type의 투명한 고전도성의 박막으로는 비정질 내지 다결정 SiC가 지속적으로 이용되며, 최근에는 a-SiC/a-Si/a-SiGe 등 다층 구조의 solar cell을 제작하여, 조사되는 파장대의 포톤을 각 계면에서 흡수하여 효율을 올리는 등의 연구가 진행되어 변환 효율 12~14 % 정도를 기록한다[8,18].

최근 T.S.Jen 등은 graded gap junction을 갖는 a-SiC:H thin film LED를 제작하여  $600 \text{ mA/cm}^2$ 의 주입전류밀도에서  $207 \text{ Cd/m}^2$ 의 luminescence를 보고하였다[19]. 이는 기존의 inorganic thin film electroluminescence device와 비교하여 다소 낮은 수준이며 주입전류밀도 또한 크지만, 실내 또는 야간용 표시장치로서 사용이 가능한 수준이다. 이러한 발전추세가 계속된다면, 박막 실리콘 카바이드가 대면적의 발광 표시소자로 실용화되어 멀지 않은 장래에 실제로 이용될 수 있는 가능성이 충분히 있음을 의미한다. 따라서 본 과제에서는 연구수행을 가속화하여 우선적으로 SiC:H 박막 발광소자 제작을 위한 연구를 수행하고자 한다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용

### 제 1 절 단결정 박막 성장

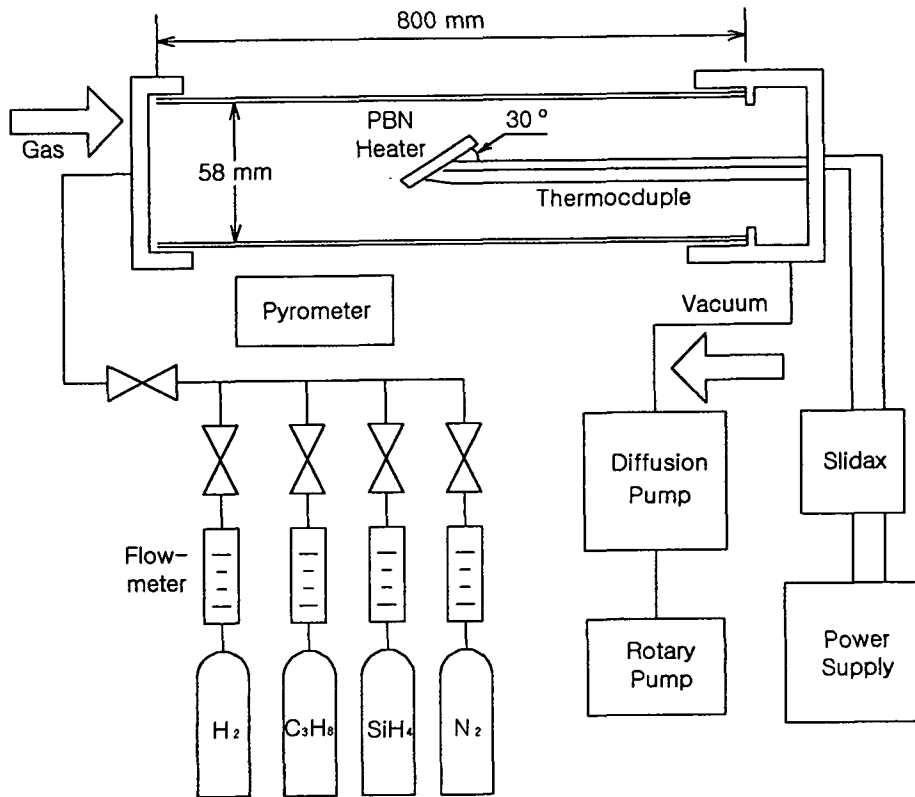
LPCVD 방법으로 Si기판위에 3C-SiC를 성장하였다. 고온 동작 소자 등에 적합한 물성을 갖는 3C-SiC의 우수한 물성에도 불구하고 3C-SiC와 Si 기판과의 20 % 가 넘는 격자 부정합은 소자로의 개발의 가장 큰 문제점으로 남아있었다. 그러다가 1983년 Nishino 등[20]에 의해 버퍼층의 처리 기술이 개발되어, 3C-SiC의 이중 접합에 대해 많은 관심과 연구가 버퍼층 형성을 중심으로 진행되었다. 에피층의 성장시, 초기 기판과 버퍼층의 상태는 박막의 성질에 영향을 미친다. 특히 버퍼층 형성시 탄소원자와 반응하여 기판의 Si 원자가 소모될 때 기판위에 void가 생기는데, 이 void는 표면에 균일한 버퍼층을 만드는 데 저해요인이 되며, 이후 박막성장의 결함발생 원인이 되고 단결정성장을 어렵게 한다. 따라서 버퍼층을 만드는 탄화과정에서 기판내 void의 크기를 줄이는 것이 버퍼층의 표면을 균일하게 하며 박막의 결정질을 향상시킨다. 2.0 Torr 의 압력에서 탄화과정시  $C_3H_8$  가스의 분압이 높을수록, 그리고 반응온도가 낮을수록 void의 크기는 감소했다. 버퍼층의 형성후 1150~1350 °C에서 박막성장을 하였고 SEM, XRD로 박막의 특성을 조사하였다.

#### 1. 실험방법

##### 가. 실험장치

3C-SiC 박막의 성장에 이용된 LPCVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 내경 58 mm 의 석영 관을 반응관으로 한 LPCVD 성장의 원료는  $C_3H_8$ 과  $SiH_4$  가스를 수소에 5 % 로 희석된 혼합 가스를 사용하였다. PBN 히터로 시료를 1350 °C까지 가열하였으며 온도의 측정은 pyrometer로 측정하였다. PBN 히터는 반응 온도 구간에서  $\pm 5$  °C 의 유동을 보였다. 시료의 가열 방식은 PBN 히터 이외에 시료에 직접 전류를 흐르게 하여 자체 발열이 되는 Direct heating 방식이 가능하게끔 몰리브덴함 홀더를 장착하였다. Direct heating 방식은 1400 °C 까지 30 °C/sec 의 가열 속력을 나타내어, 버퍼층의 형성시 탄소 원자의 농도에 따른 영향을 효과적으로 관찰할 수 있는 장점이 있다. 진공은 diffusion 펌프를 이용하여  $8 \times 10^{-6}$  Torr 의 기본 진공을 이루었으며 0.1~2.0 Torr 의 범위에서 반응을 하였다.

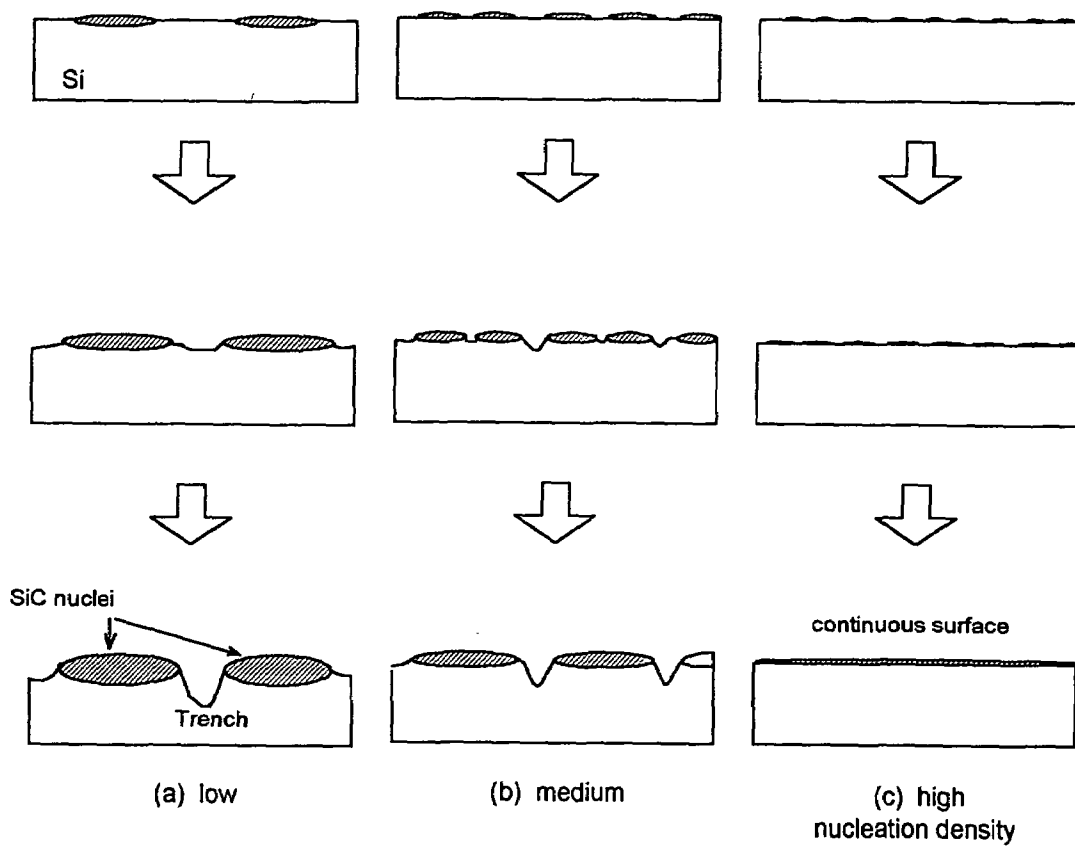




(Fig. 1) Schematic diagrams of LPCVD system

#### 나. 실험조건

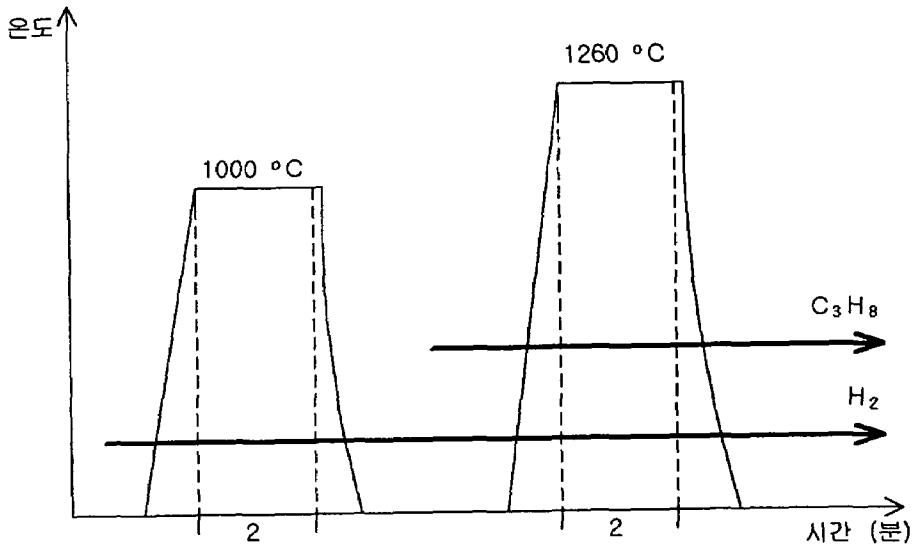
Si 기판 위에 3C-SiC 박막을 성장 시키는 초기에 기판과 버퍼층의 상태는 박막의 성질에 영향을 미친다. 특히 버퍼층 형성시 탄소원자와 반응하여 기판의 Si원자가 소모 될 때 기판위에 void가 생긴다. 이 void는 표면에 균일한 버퍼층을 만드는데 저해요인이 되며, 이후 박막성장의 결함발생 원인이 되고 단결정 성장을 어렵게 한다. 따라서 버퍼층을 만드는 탄화과정에서 기판내 void의 크기를 줄이는 것이 버퍼층의 표면을 균일하게 하며 박막의 결정질을 향상시킨다. 그림 2는 탄화과정의 모델을 도식화한 그림이다.



(Fig. 2) Models for Carbonization (a) low nucleation density with large size of voids on Si substrate, (b) medium nucleation density with medium size of voids, (c) high nucleation density with little size of voids[ref.21]

(2) 실험 조건

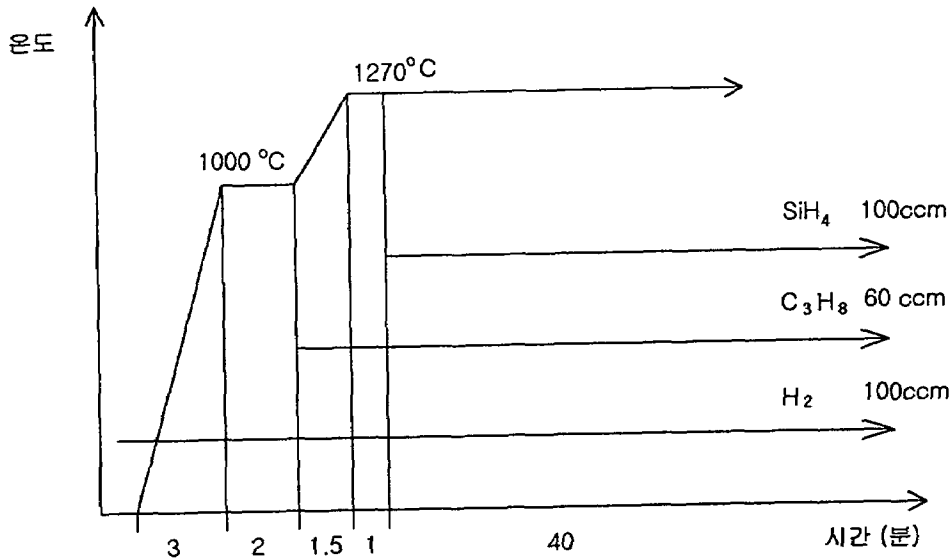
(가) 탄화 과정



(Fig. 3) Schematic diagrams of time and temperature for carbonization

탄화과정을 수행하여 버퍼층과 void의 형성과정을 실험적으로 고찰하였다. 1.0 cm × 2.0 cm 의 크기의 Si(100) 기판을 TCE에 5 분간 끓인후 아세톤과 메탄올에 차례로 10 분 간 초음파 세척을 하였다. 끓는 TCE에 Si 기판을 7 분 이상 담겼을 시에는 기판 표면에 etch pits가 형성되었다. H<sub>2</sub>O에 3 %로 희석된 HF 용액으로 Si 기판위의 산화막을 제거한 후 시료를 장착하였다. 시료의 가열은 비저항 0.005 Ωcm 의 Si 기판을 폴리브데늄 홀더에 양단을 고정시키고 전류가 흐르게 하여, 기판이 직접 발열하는 Direct heating 방식을 적용하였다. diffusion 펌프로 6×10<sup>-6</sup> Torr 로 진공을 유지한 채 고순도의 H<sub>2</sub> 200 sccm 을 흘려준다. 히터에 연결된 전원에서 전압을 인가하여 시료의 가열을 한다. 먼저 35 초 동안 1000 °C 에 도달하여 수소분위기에서 2 분간 시료 표면을 세척한다. 이 과정에서 SiO<sub>2</sub>와 Si 표면이 고온의 H<sub>2</sub> 개스 분위기에서 식각 된다. 이후 인가된 전압을 내려 저온으로 냉각시킨 다음 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스를 주입한다. H<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 분위기에서 다시 가열을 하여 1260 °C 에서 2 분간 탄화과정을 수행한다. 주입된 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스의 양은 0, 10, 50, 100 sccm 이며, 반응시 압력은 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 의 양에 따라 0.1에서 0.15 Torr 가 되었다. 시료가 가열되는 속력은 약 35 °C/sec 이었으며 온도 유동은 고정된 온도에서 2 분 후 -10 °C 이었다. 그림 3은 반응 온도와 시간, 그리고 개스 주입 시기를 그려놓은 그래프이다.

(나) 박막 성장



(Fig. 4) Schematic diagrams of time and temperature for epitaxy of 3C-SiC

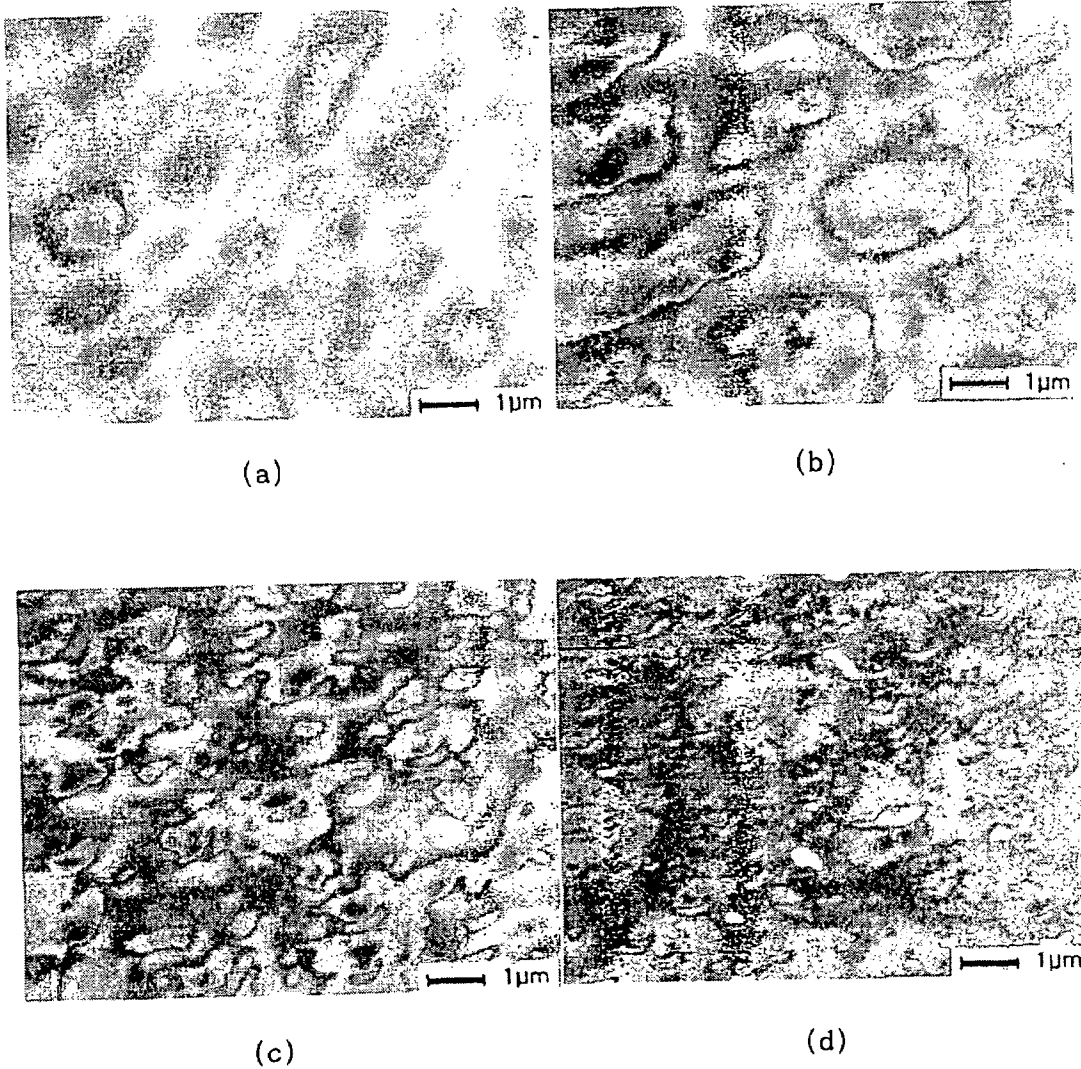
탄화과정(Carbonization)시 이용된 시료의 Direct heating 방식은 30 초 내지 40 초의 짧은 시간 내에 1270 °C 의 반응 온도에 도달할 수 있는 장점이 있다. 따라서 2 분 간의 짧은 탄화시간의 반응 고찰시 장시간의 고온 상승 구간에서 발생할 수 있는 여러 반응을 방지할 수 있다. 그러나 고온에서 기판의 전기적 성질이 저하되어, 시간이 지나 면서 인가된 전압대비 전류가 하강하는 현상이 발생하였으며, 그에 따라 온도 역시 장시간의 고온 유지가 어려웠다. 이에 따라 박막을 증착하는 과정에서는 graphite 히터를 이용하여 장시간 시료를 가열하였다. 히터는 Boron Nitride가 코팅되어져 시료에 대한 C 원자의 오염을 방지하였다.

기판은 비저항 10  $\Omega$ cm 인 Si(100) wafer이다. 반응시 H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SiH<sub>4</sub> 개스는 각각 100 sccm, 60 sccm, 100 sccm 이었으며 압력은 2.0 Torr 였다. 먼저 수소 분위기에서 시료를 1000 °C 까지 올려 2 분간 표면 세척을 하였다. 이때 온도 상승률은 6 °C/sec 이다. 이후 1.5 분 동안 반응온도인 1270 °C 까지 연속 가열을 하였으며 온도 상승 중에 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스를 주입하여 탄화처리를 하였다. 1270 °C 도달 후 1 분간 탄화과정을 지속한 다음 SiH<sub>4</sub> 개스를 주입하여 40~60 분 간 반응을 하였다. 이때 탄화과정시 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스의 흐름량을 50, 100, 200 sccm 으로 변화시켜 탄화과정이 성장된 박막에 미치는 영향을 비교하고자 하였다. 이와 함께 반응온도를 1330 °C 로 변화시켜 증착을 하여 온도에 따른 결정성의 영향을 비교하였다. 박막의 성장률은 0.75  $\mu$ m/h 였다.

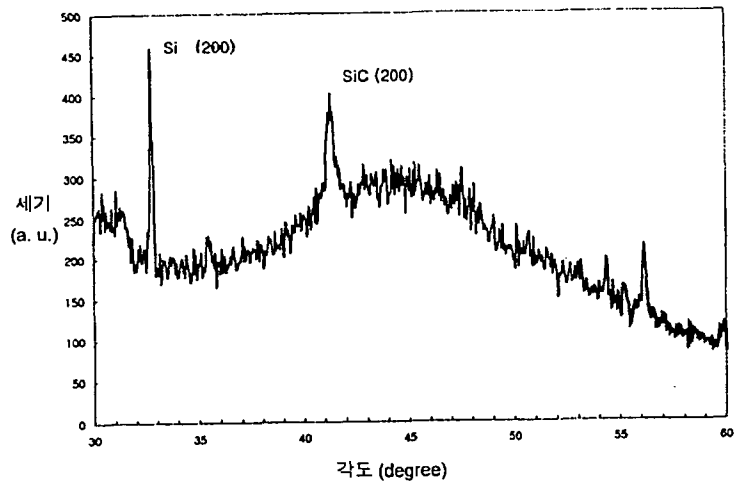
## 2. 내 용

그림 5는 탄화과정시  $C_3H_8$  개스의 흐름 양에 따른 Si 기판 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림 5(a)는  $C_3H_8$  개스가 흐르지 않고 반응 시간 동안 수소분위기에서 가열된 기판이다. 불균일한 검은 반점들이 보이는데 고온에서 수소에 의해 식각된 부분으로 보인다. 그림 5(b)는 10 sccm 의  $C_3H_8$  개스가 흘렀을 때의 기판 표면이다. 한 변이 약  $1\mu m$  인 사각형의 검은 부분이 보이는데 탄화과정시 형성되는 전형적인 기판표면의 void 이다.  $C_3H_8$  개스가 흐르지 않았을 때와 비교하여 void의 형태가 사각형의 균일한 형태이며 그 크기가 더욱 커졌다.  $C_3H_8$  개스의 탄소 원자와 반응하기 위해 실리콘 원자가 기판에서 확산되어 빠져나온 자리이다. 하얀 부분은 탄화과정시 형성된 SiC의 cluster로 추정된다.  $C_3H_8$  개스를 50 sccm 으로 증가시켜 반응한 기판의 모양이 그림 5(c)에 보인다. 크기가  $0.5\mu m$  되는 정사각형 모양의 void가 관찰된다. 그 밀도는 10 sccm 일 때 보다 더욱 조밀하다.  $C_3H_8$  개스가 증가할수록 기판위에 존재하는 탄소 원자의 농도가 더욱 증가하게되며 그에 따라 실리콘 원자와 반응하는 지역이 증가하게 된다. 따라서 원자간 반응 지역이 증가하여, 더욱 조밀하고 크기가 작은 void가 형성이 된 것이다. 반면에 하얗게 보이는 반응물의 cluster 들은 10 sccm 일 때와 비교하여 그 크기가 작아지고 분포된 밀도가 증가하였다. 이 현상은 핵이 형성되는 지역이 증가하고 실리콘 원자의 기판 확산 거리가 짧아졌음으로 해석되어진다. 그림 5(d)는  $C_3H_8$  개스가 100 sccm 일 때의 그림이다. void의 크기가 그림 5(c)에 비해 절반 정도로 줄어들었으며 밀도는 더욱 조밀해졌다. void의 크기가 줄어들었음은 SiC와 Si 기판간의 이종 접합시 계면에서의 유효 접합 면적을 늘릴 수 있음을 가능하게 하여 이종 접합 소자의 응용시 성능향상을 기대할 수 있다. 그러나 cluster의 형태는, 측정된 이미지로는 정확히 분간할 수 없으나, 수지상의 형태를 하고 있는 것으로 보인다. 이것은 반응 개스가 부족할 때 나타나는 현상으로, 탄소의 농도가 증가할수록 기판 위의 반응 지역 수가 더욱 증가하고, 이에 따라서 기판에서 빠져 나와 확산된 실리콘 원자가 더욱 증가했으리라 추정된다. 따라서 계면의 void의 크기를 감소시키고 균일한 표면을 갖는 양질의 버퍼층을 형성하기 위해선 탄화과정시  $C_3H_8$  개스를 증가시켜야 할 것으로 판단된다.

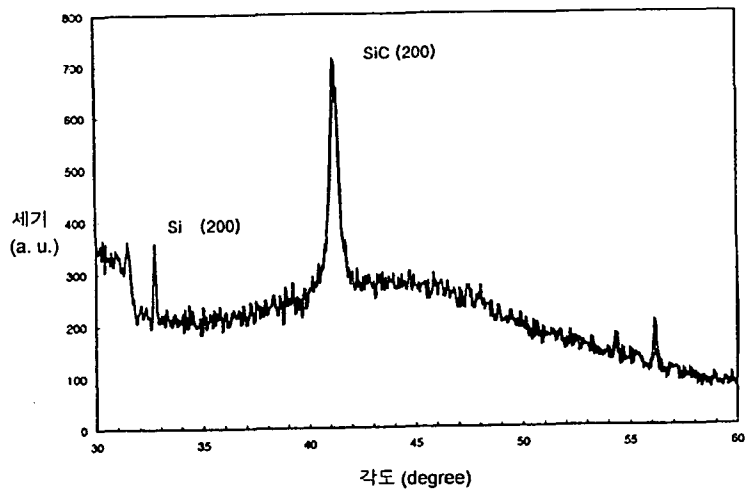
$C_3H_8$  개스의 유량을 변화시켜서 탄화과정을 달리한 박막의 결정성을 조사하였다.  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  와  $1330\text{ }^\circ\text{C}$  에서 성장시, 반응개스의 유량을  $SiH_4$ 는 100 sccm,  $C_3H_8$ 는 60 sccm,  $H_2$ 는 100 sccm 으로 고정시키고 탄화처리 과정에서만  $C_3H_8$  개스의 유량을 50, 100, 200 sccm 으로 조절하였다. 그러나 XRD로 측정한 결정성의 조사에서, 각 박막의 결정성에 대한 뚜렷한 경향성 변화는 관측되지 않았다. 버퍼층의 구조가 박막에 미치는 영향은 계면의 결합 상태, 성장된 박막의 미세 결정성, 그리고 표면의 형태임을 의미한다. 성장된 모든 시료는 회절각도  $41.4^\circ$  에서 3C-SiC(200) 면에 의한 회절피크를 나타내었다.



(Fig. 5) SEM images for surface of substrates after carbonization under (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 50 sccm, and (d) 100 sccm of  $C_3H_8$  gas(5 % in  $H_2$ ) at 1270 °C for 2 min



(a)



(b)

(Fig. 6) XRD pattern of the SiC thin film grown at (a) 1270 °C and (b) 1330 °C

그림 6(a)는 성장온도가 1270℃ 인 시료의 XRD 패턴이며 그림 6(b)는 1330 ℃ 에서 성장된 박막의 XRD 패턴이다. 탄화과정시 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스는 양 쪽 모두 200 sccm 이었다. 1270 ℃ 에서 성장된 박막과 비교하였을 때, 비슷한 두께의 박막에 의해 Si 기판의 Si(200) 피크의 세기는 비슷하지만 1330 ℃ 에서 성장된 박막 쪽에서 3C-SiC(200)면의 회절 피크가 높다. 이것으로 1330 ℃ 에서 성장된 박막의 결정성이 더욱 우수함을 알 수 있다. LPCVD로 3C-SiC 박막의 성장시 양질의 결정화는 1300 ℃ 이상의 고온이 요구됨을 확인하였다.

### 3. 결 론

LPCVD 방식으로 1330 ℃ 의 온도에서 Si(100) 기판 위에 3C-SiC 단결정 박막을 성장하였다. Direct heating 방식을 이용한 버퍼층 형성시 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스의 분압이 증가함에 따라 기판위의 계면에 생기는 void의 크기가 감소하고 조밀해 졌다. 3S-SiC/Si 이종접합시 균일한 표면과 계면을 성장하기 위해서는, 탄화과정으로 버퍼층을 형성할 때 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 개스의 분압을 증가시켜야 할 것으로 여겨진다. 박막의 결정성은 버퍼층에 크게 영향을 받지 않았으며, 성장된 모든 박막에서 단결정 3C-SiC 결정성을 확인하였다. LPCVD로 단결정성장을 하기 위해서는 1300 ℃ 내외의 기판온도가 요구되며, 보다 고온에서 결정성이 더욱 증진됨을 확인하였다.

LPCVD로 단결정 3C-SiC 박막을 성장함으로써 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막이 저온에서 성장 가능하도록 성장 조건을 검토할 수 있었다.

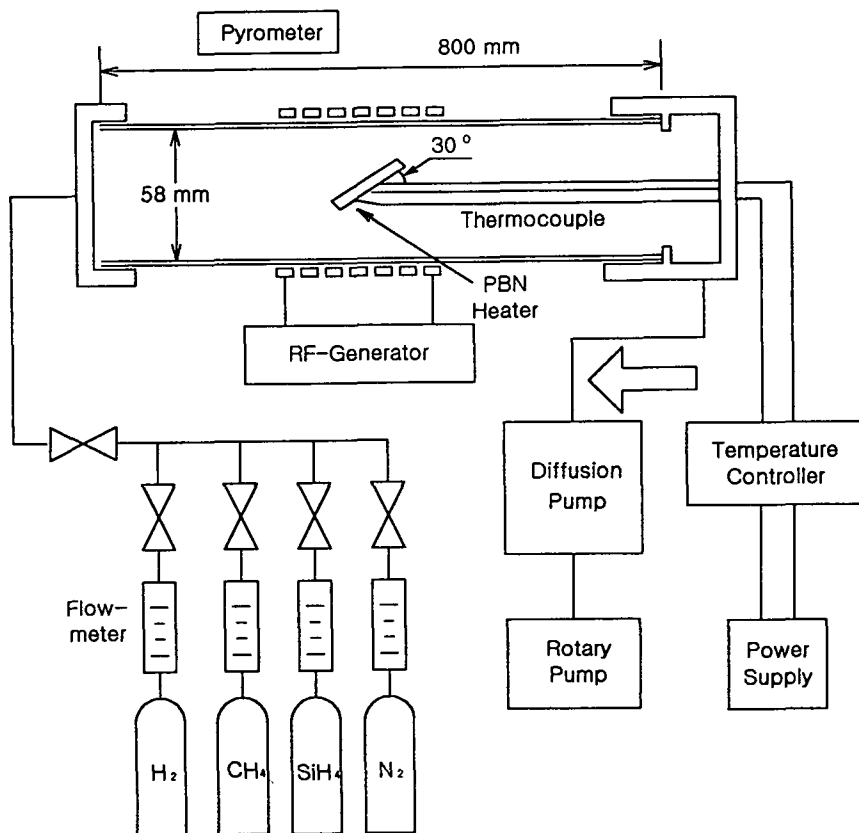
## 제 2 절 비정질 박막 성장

PECVD 방법으로 수소화된 비정질 실리콘 카바이드 박막을 성장하였다. 성장 조건에 따른 박막의 특성을 고찰한다. 성장 온도, 개스의 흐름양, RF 출력, 수소희석비, 압력 등의 성장조건이 박막의 광학적, 전기적, 구조적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 파악하며, 박막의 재현성 있는 성장 방법을 확보한다.



# 1. 실험 방법

## 가. 실험 장치



(Fig. 7) The schematic diagrams of PECVD system

본 실험에서 사용된 PECVD 장치의 개략도를 그림 7에 나타내었다. Horizontal Quartz chamber(외경 60 mm, 길이 800mm) 형태로 좌우에는 스테인레스 스틸(SUS-304) 홀더를 제작하여 진공을 유지하며 반응가스 도입부와 진공 배기부를 이루고 있다. 단결정 실리콘 카바이드 박막을 성장하기 위한 LPCVD 장치와 다른 부분은 플라즈마를 인가하여 반응을 유도하게 한 점이다. 영신엔지니어링(주)의 플라즈마 주파수 발생기(RF-GEN)로 발생한 13.56 MHz 의 신호를, 반응관 외부에 7번 회전시킨 7 mm×2 mm 단면의

Cu-coil에 연결하여 유도결합방식으로 플라즈마를 형성하였다. 반응 개스는  $H_2(99.999\%)$ ,  $SiH_4(5.13\% \text{ in } H_2)$ ,  $CH_4(5.14\% \text{ in } H_2)$  혼합개스와 반응 후 잔류 반응 개스 purge용으로  $N_2$ 를 사용했다. 고순도  $H_2$ 에 희석된 반응개스의 혼합비는 이하 5%로 근사한다. 개스 흐름은 Flow Meter를 이용하여 수동으로 조절했다. Advanced Ceramics INTERNATIONAL COR.의 PBN heater(7076-3)로 기판을 가열하고 Pt-Pt(Rh 13%) Thermocouple을 절연히터의 위(기판 옆)에 고정시켜 온도를 측정했다. HY-P100 온도 조절기로 온도를 유지했으며, 반응간 온도 유동은  $\pm 1^\circ C$  였다.

## 나. 실험조건

기판은 Corning-7059 glass와 Si(100) wafer를 사용하여 그 위에 수소화된 비정질 실리콘 카바이드 박막(a-SiC:H)을 성장하였다. 기판은 약  $1.7 \times 1.7 \text{ cm}^2$  크기로 자른 뒤, 끓는 TCE에 7분간 담근후  $33^\circ C$ 의 아세톤과 메탄올 속에서 각각 10분씩 초음파세정 처리를 하였다. 이후 DI Water로 세척을 하고  $N_2$  가스로 건조시켰다. Si wafer의 경우 HF(3%) 용액에 1분간 에칭을 하고 DI Water와  $N_2$  가스로 세정 후 챔버에 장착했다.

로타리 펌프로 1시간 동안 진공을 유지하다가 1 l/min의 유량으로  $H_2$  가스를 약 90분간 흘린다. 이후  $SiH_4(5\%)$ 와  $CH_4(5\%)$  개스를 흘리고 배기 밸브를 조절하여 압력을 유지한다. 개스상태에서 C/Si의 비율이 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5가 되도록  $SiH_4$ 를 100 sccm으로 고정하고  $CH_4(5\%)$ 를 변화하였다. 전체 개스 흐름은 100~200 sccm이었으며 RF power는 50 W, 압력은 0.4 Torr를 유지했다. 이후 RF power에 대한 의존성을 보기 위해 반응개스 혼합비 1.0, 온도  $300^\circ C$ 에서 RF power를 50, 100, 150 W로 변화시키며 성장하였다.

반응 가스가 흐르고 반응 압력이 조절되면  $1.2^\circ C/s$ 의 속도로 가열을 하고, 반응 온도에 도달하였을 때 플라즈마를 발생시켜 반응을 시작하였다. 증착이 끝난 후 RF power와 히터의 전원을 내리고  $H_2$  분위기에서 상온까지 기판을 냉각했다. 냉각 후  $N_2$ 를 흘리며 펌핑을 하여 반응관 및 배기관 속의 반응개스를 제거했다.

## 2. 내 용

### 가. 성장률

박막 성장시 기판 위에 작은 기판 조각을 올려놓고 증착을 하여 계단을 형성하였다. 형성된 계단을 Tencor사의 알파 스텝으로 높이를 측정하여 성장된 박막의 두께를 측정하고, 이후 측정된 두께와 광학적 투과 방법으로 굴절률을 계산하였다. 스타일러스 방식으로 측정된 박막의 두께와 Ellipsometer를 이용하여 광학적 방법으로 측정된 두께, 굴절률을 비교해 보았다.

Table 1. Refractive index and thickness of a-SiC:H films

시료구분 ( $\frac{CH_4}{SiH_4}$ )	두      께		굴      절      률	
	Stylus (Å)	Ellipsometer (Å)	Optical method	Ellipsometer
0.2	1980	1906	-	2.758
0.4	2360	2152	2.67	2.668
1.0	3900	3783	1.99	1.970

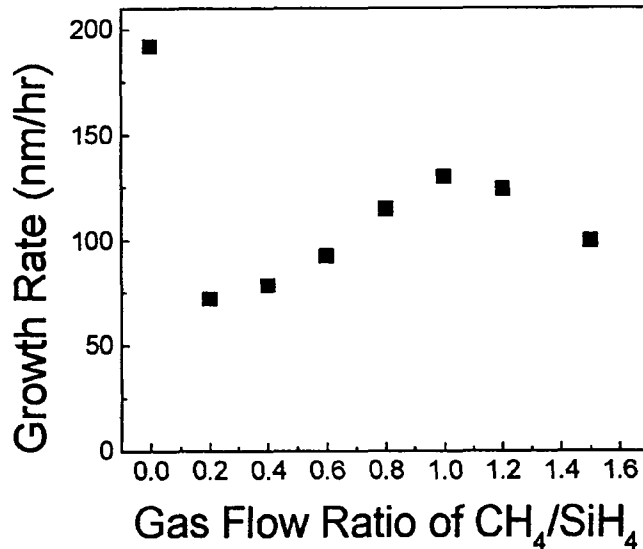
Ellipsometer로 측정할 시료는 표면이 균일하고 깨끗해서 난반사가 생기지 않아야 한다. 표 1에서 스타일러스 방식과 광학적 방식으로 측정된 값은 Ellipsometry의 측정과 비교적 일치함을 볼 수 있다. 따라서 시료의 두께, 굴절률은 알파스텝과 광학적 방식으로 측정된 값에 신뢰성을 부여할 수 있다.

그림 8에 개스 흐름비에 따른 박막의 성장률을 도시하였다. 성장 조건을 표 2에 요약하였다. 개스의 흐름비를  $y = (\frac{CH_4}{SiH_4})$ 라 할 때,  $y = 0$ 에서는 비정질 실리콘 (a-Si:H)이 증착되며 그 성장률은 192 nm/hr 이었다. 그러다가 탄소가 첨가되기 시작하는  $y = 0.2$  인 경우는 성장률이 72 nm/hr 로 급격히 감소하였고 그 이후  $y$ 가 증가함에 따라 성장률도 증가하였다.  $y = 1.0$  에서 성장률은 130 nm/hr 로 최대를 보이다가 메탄 개스 비율의 지속적인 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 2. Parameters used for PECVD growth. The parameters used by Nakayama *et. al.* are shown for comparison.

	This work	Nakayama <i>et. al.</i>
Reaction gas	SiH <sub>4</sub> : 5 sccm	SiH <sub>4</sub> : 100 sccm
	CH <sub>4</sub> : 0-7.5 sccm	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 0-100 sccm
H <sub>2</sub> dilution	95 %	300 sccm
Pressure	0.4 Torr	0.45 Torr
RF power	50 - 300 W	150 W
Temperature	300 - 700 °C	300 °C

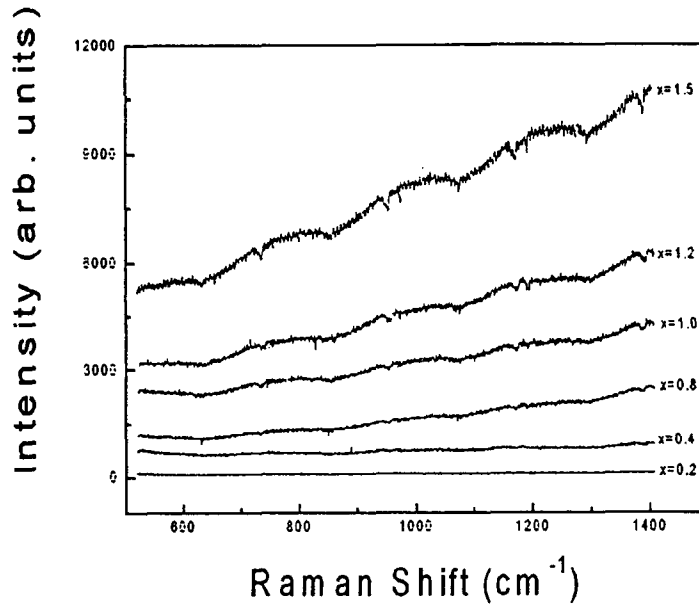
반응개스의 혼합비율에 따라서 성장률이 증감하는 경향은 다른 연구자들과 일치하는 결과이다[22,23]. 개스의 혼합비가 1.0 이후에 성장률이 감소하는 현상은 다음과 같이 해석할 수 있다. 일정한 반응 압력 하에서  $y$  값이 증가한다는 것은 SiH<sub>4</sub>의 감소를 의미하며, 따라서 Si 원자의 반응종이 상대적으로 감소하기 때문에  $y = 1.0$  이상에서는 성장률이 감소한다. 위 결과 중 독특한 특성은  $y = 0.0$  에서 CH<sub>4</sub> 개스를 주입하기 시작할 때 급격한 성장률의 감소이다. Nakayama 등과 Kaman 등은  $y = 0.0$  일 때 최소의 성장률을 기록했고 그 이후 C 원자를 주입하면 점차 증가하는 현상을 보고하였다. 결과상의 차이를 고려하여 실험상의 조건을 비교할 때 유일한 차이는 반응하는 원료 개스의 차이가 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 쓰이는 원료는 CH<sub>4</sub> 개스이나 그들은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 개스를 사용하였다. CH<sub>4</sub> 개스의 열적인 해리에너지(thermal dissociation energy)는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>보다 크다. 따라서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 비교하여 해리에너지가 큰 CH<sub>4</sub> 개스의 반응 초기에 성장률이 감소할 수 있었던 것으로 추측된다.



(Fig. 8) Growth rate of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>. ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W rf-power )

성장된 비정질 실리콘 카바이드 박막의 성장률은 72~125 nm/hr 로, 동일 온도에서 생성한 다른 연구자들의 성장률 보다 낮았다[22-24]. 이는 상대적으로 낮은 압력과 95 % 에 이르는 높은 H<sub>2</sub> 희석률에 기인하는 것으로 본다.

CH<sub>4</sub> 개스가 첨가된 이후 흐름량이 증가할수록 박막의 성장률은 점차 증가했다. 흐름비를 조절할 때, 낮은 C원자 밀도의 초기 단계에서 성장률이 감소하는 현상을 열역학적인 현상으로 추론해 보면, Si-Si의 결합 에너지는  $326.8 \pm 10 \text{ D}_{298} \text{KJ}^{-1} \text{mole}^{-1}$ , C-Si는  $451.5 \text{ D}_{298} \text{KJ}^{-1} \text{mole}^{-1}$ , C-C는  $145 \text{ D}_{298} \text{KJ}^{-1} \text{mole}^{-1}$ , C-H는  $80 \text{ D}_{298} \text{KJ}^{-1} \text{mole}^{-1}$  이다(D<sub>298</sub>는 298K에서의 엔탈피 변화량)[25]. 탄소 원자를 주입하기 시작한 y = 0.2 에서부터 자유 에너지 ( $\Delta G$ )가 최소가 되는 법칙에 따라 Si-Si 보다 엔탈피 변화가 큰 Si-C 결합이 빠른 속도로 진행될 것이며, 상대적으로 불안정한 Si-Si 결합상태는 C원자에 의해 해리도 진행되어서 Si의 농도가 높음에도 불구하고 결과적으로 y = 0 일 때 보다 현저히 낮은 성장률을 나타내게 된 것으로 생각된다.

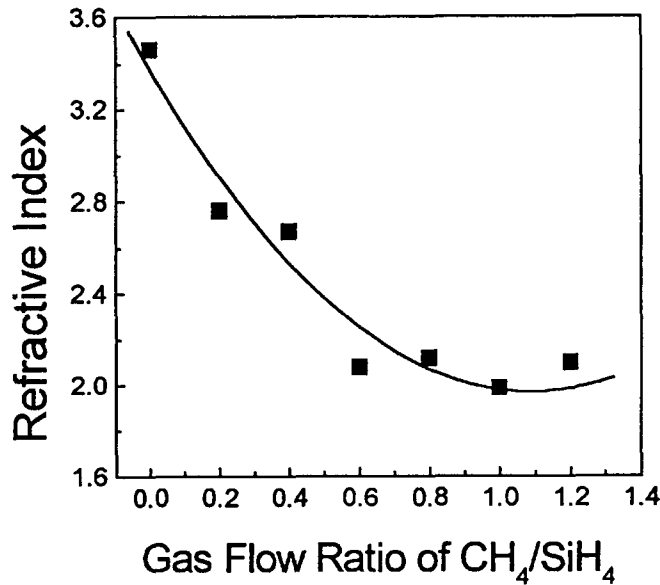


(Fig. 9) Raman spectra of a-SiC:H thin films.  
( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W rf-power )

성장된 박막의 구성과 구조를 보기 위해 라만 분광법을 이용해서 비정질 실리콘 카바이드를 조사하였다. 그림 9은  $y$ 를 변화시키면서 성장한 박막의 라만 스펙트럼이다. 실리콘 결정에 대한 피크는  $522\text{ cm}^{-1}$  이며 다이아몬드결정의 피크는  $1332\text{ cm}^{-1}$  이다. 따라서 비정질 박막은, Si-Si 결합에 관련된 피크가  $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$  에서 관측되며, C-C 결합은  $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , Si-C 결합에 대한 신호는  $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  에서 관측할 수 있으리라 예상하였다[24]. 그러나 모든 시료에서 Si-C 결합 피크는 볼 수 없었으며 다만  $y$ 가 증가함에 따라 비정질의 C-C 결합으로 보이는 스펙트럼의 기울어짐을 볼 수 있다. 스펙트럼 중( $y = 1.0, 1.2, 1.5$ ) 일정한 주기의 계단이 있는 점으로 보아 장치 상 광 경로의 배열이 잘못 되어 있는 점을 고려할 수 있으나, 정보를 얻지 못한 데는 성장된 박막이 충분히 두껍지 못한 점( $200\sim 300\text{ nm}$ )과 비정질 박막이란 점의 영향이 클 것으로 생각한다.

나. 광학적 특성

그림 10는 y의 변화에 따라 생성된 박막의 굴절률의 변화이다. y = 0 일 때 굴절률은 n = 3.5 였다가 메탄 개스와 반응한 후 굴절률은 감소하였다. y = 0.2 일 때 n = 2.75 이었으며, y = 1.0 에서 2.0으로 최소였다. y = 0.6~1.2 범위에서 n = 2.1 인 것으로 비정질 실리콘 카바이드 박막이 형성되었음을 예상할 수 있다.



(Fig.10) Refractive index of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>. ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W rf-power )

반도체는 도체의 성질 뿐 아니라 유전체적인 성질도 나타낸다. 광학적 측정을 근거로 유전율을 조사해보면,

$$n = c \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{2} \left[ \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} + 1 \right]}^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

의 관계가 있으며, 양 변을 제곱한다.

$$n^2 = \frac{\mu\epsilon}{2} \left( \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} + 1 \right) \quad (2)$$

이때 그림 14에서, 측정된 전도도는  $\sigma < 10^{-4}$  이고 빛의 진동수는  $\omega \gg 1$ 이므로,

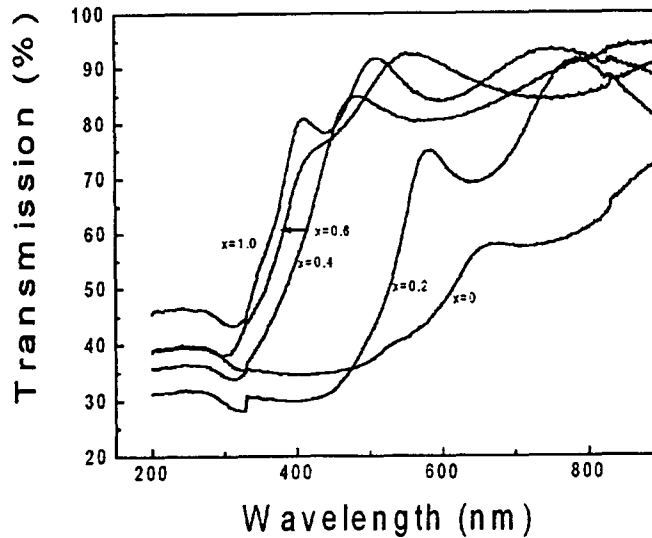
$$\left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2 \ll 1$$

이며, 반도체에서 투자율은  $\mu \approx 1$ 이라는 근사를 하여

$$\epsilon \approx n^2 \quad (3)$$

의 관계이다. 성장된 박막의 굴절률은  $n = 2.0 \sim 2.7$  이었고, 유전율은  $\epsilon = 4 \sim 7.29$  이다. 이 값은 crystalline-Si 의  $\epsilon = 11.8$  과  $\alpha$ -SiC의  $\epsilon = 10.2$ , 그리고  $y = 0$  일 때 a-Si의  $\epsilon \approx n^2 = (3.46)^2 \approx 11.97$  보다 작다[25].

흡수 계수를 계산하기 위해 박막에 대해 자외선-가시광 영역의 투과도를 측정하였다. 그림 11은 각  $y$ 값에 대한 a-SiC:H 박막의 투과도이다.  $y$ 가 증가함에 따라 투과량이 감소하기 시작되는 포톤의 에너지는 점차 높아짐을 볼 수 있다. 이러한 빛의 흡수 양상은 흡수 계수의 그림에서 보다 명확해 진다.

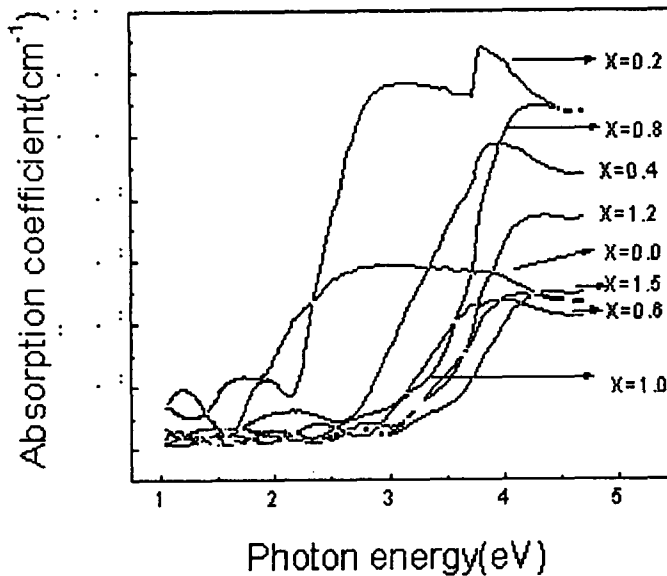


(Fig.11) Optical transmission of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of  $\text{CH}_4/\text{SiH}_4$ .



그림 12은 각  $y$ 값에 대한 a-SiC:H 박막의 흡수 계수이다. 비정질 실리콘 카바이드 박막은 대략 2.7 eV(빛의 파장은 459.2 nm) 이후부터 흡수 계수가 증가하기 시작했다. 그림 11의 a-SiC:H 박막의 투과도에서 460 nm 보다 긴 파장대에서 형성된 여러개의 피크 들은 에너지 흡수에 의한 것이 아니라 투과된 빛들의 간섭에 의한 현상이다.

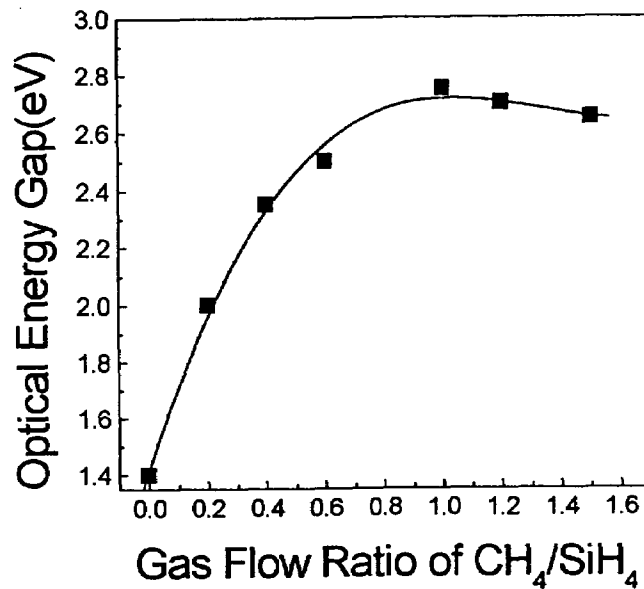
성장된 박막의 가시광 영역에서의 흡수 계수는  $y = 0$  일때  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  이었으며,  $y = 0.2$  일 때  $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  로 최대치였고 흡수선이 가장 급격했다. 이후  $y$ 가 증가할 수록 흡수 계수는 감소하여  $y = 0.6 \sim 1.5$  일 때는  $5 \sim 6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  이었으나,  $y = 0.8$  과  $1.2$  일 때는 각각  $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  과  $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  이었다.



(Fig. 12) Absorption coefficients of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of  $\text{CH}_4/\text{SiH}_4$ .

성장된 a-SiC:H 박막은 실리콘 보다 더 높은 에너지에서 흡수를 시작한다. 흡수의 주된 기구는 에너지밴드 간 전자의 천이이므로 성장된 a-SiC:H는 넓은 에너지 띠 간격의 물질임을 확인 할 수 있다.  $y$ 가 증가할수록 흡수선의 기울기가 점차 완만해 짐을 볼 수 있다.  $y = 0.2$  부터 1.5 까지 증가함에 따라 기울기는 점차 감소하며 원자의 비배열성은 증가함을 볼 수 있으며, 반대로  $y = 0.2$  일 때 결정성에 가까운 특성을 나타낸다[17].

Tauc 방정식을 이용하여 광학적 에너지갭( $E_{opt}$ )을 구했다(그림 13).  $y$ 가 0.0 에서 1.0 으로 증가함에 따라 굴절률이 감소했던 것에 반하여, 광학적 에너지갭은 1.40 eV 에서 2.78 eV 로 증가하였다.  $y = 0.0$  에서 굴절률 3.5와 1.4 eV 의  $E_{opt}$ 은 a-Si:H 박막의 전형적인 값이다. 개스의 혼합률  $y$ 에 따른 굴절률과 광학적 에너지갭의 변화는 다른 연구자들의 결과와 일치되는 결과이다[22,23].  $Si_{1-x}C_x:H$  박막에서 실제 탄소 원자의 성분 비와 주입된 개스비  $y$ 와는 비례한다[27]. 따라서 위의 결과에서 비정질 실리콘 카바이드 박막은 박막내 탄소의 함유량이 증가할수록 굴절률은 감소하고 광학적 에너지갭은 증가한다고 말할 수 있다.

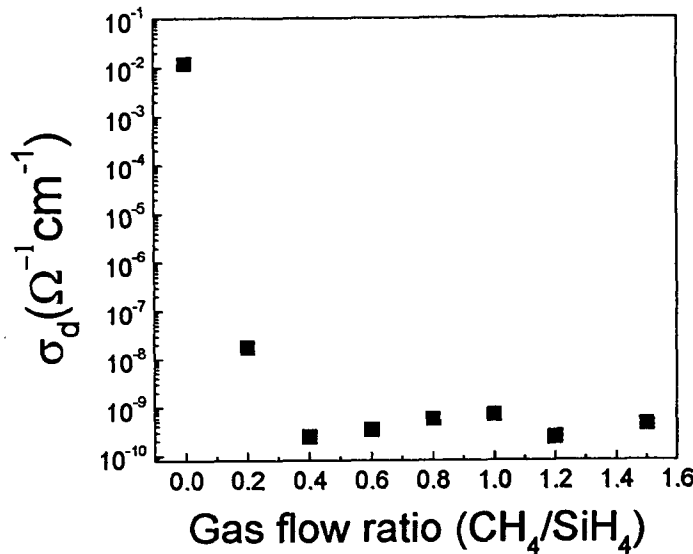


(Fig. 13) Optical energy gap( $E_{opt}$ ) of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of CH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>. ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W rf-power )

#### 다. 전기적 성질

300 °C, 50 W 에서 개스의 혼합비에 따른 박막의 전도도를 그림 14에 나타내었다.  $y = 0.0$  일 때 성장된 a-Si:H 박막은 전도도가  $10^{-2}/\Omega\text{cm}$  였으나  $y = 0.2$  에서는  $10^{-8}/\Omega\text{cm}$  로 급격히 떨어졌다.  $y = 0.4$  부터는  $10^{-10}/\Omega\text{cm}$  이하의 값으로 측정 한계치까지 도달하였다. 이러한 낮은 전도도는 a-SiC:H박막의 일반적인 경향과 부합하는 결과이다.

그러나 이와 같은 수준의 전기전도도는 넓은 에너지 갭 반도체의 구조적인 특성에서 기인하는 이유도 있을 수 있지만, 구조적인 결함이 존재하여 전기적 특성을 저하시킬 수도 있다. 특히  $y$ 가 증가할수록 박막의 비배열성이 증가한다는 것은 박막내  $\text{CH}_3^-$  반응기에 의한 bonding termination 등의 결함 증가와 연관지을 수 있다. 따라서 전도도의 향상을 위한 구조적인 개선이 필요하다.



(Fig. 14) Dark conductivities of a-SiC:H thin films as a function of gas flow ratio of  $\text{CH}_4/\text{SiH}_4$ . ( 300 °C, 0.4 Torr, 50 W rf-power )

### 3. 결 론

PECVD 방법으로 300 °C, 0.4 Torr 의 조건에서 개스의 흐름비( $y = \frac{\text{CH}_4}{\text{SiH}_4}$ )를 조절하며 비정질 실리콘 카바이드 박막을 성장하였다. 성장된 박막의 성장률은 최고 125 nm/hr 이고, 자외선-가시광선을 이용하여 측정한 굴절률은 2.0~2.7 이다. 광학적 유전 상수는 4~7.3 으로 단결정 실리콘의 11.8, 단결정 실리콘 카바이드의 10.2 보다 작았다. 반응 개스의 흐름비 조절로 광학적 에너지 간격을 2.08~2.78 eV 범위에서 조절할 수 있었으며,  $y = 1.2$  일 때 광학적 에너지띠 간격은 2.7 eV, 흡수계수는  $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  이었다.  $y$ 가 0.2 부터 1.5 까지 증가함에 따라 박막의 비정질화는 증가한다. 빛을 차단하여 측정한 전기전도도는  $10^{-10}/\Omega\text{cm}$  이하의 낮은 값을 보였다.

비정질 실리콘 카바이드는 박막내 원자의 조성비를 변화시켜서 에너지 갭을 조절할 수 있었으나, 전기적인 특성은 점차 저하됨을 확인하였다. 넓은 에너지 갭을 제어할 수 있다는 장점을 확보한 채 전기적인 특성을 개선시키는 노력이 필요하며, 구조적인 개선 중 나노결정화에 의한 전기적 특성의 향상이 필요함을 확인하였다.

### 제 3 절 나노크리스탈 박막의 성장

#### 1. 실험방법

##### 가. 실험조건

##### (1) 실험조건외 고찰

본 연구의 목표는 PECVD 방식을 이용한 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장이다. 일반적인 CVD방식으로  $\beta$ -SiC 단결정 성장을 하기 위해서는 1100 °C 이상의 온도가 필요하며 800 °C 이상에서 비로소 미소 결정성을 보인다. 비정질 실리콘 카바이드는 주로 200~300 °C 에서 PECVD방식으로 성장한다. RF 플라즈마 보다 에너지가 높은 Microwave 플라즈마를 이용하여 500~900 °C에서 미소 결정질을 형성하기도 하는데 이 경우 800~1500 W의 고출력이 요구된다[9-14]. 그러나 plasma의 전력이 높아질수록 박막의 특성을 저하시키는 결함이 발생할 수 있다는 점도 고려해야만 한다.

RF 방전을 이용하여 나노크리스탈 실리콘 카바이드를 형성한 사례는 매우 드물다. 유리 기판 위에 성장할 수 있는 저온 영역과 플라즈마에 의한 결함 발생을 최소화하려는 한정된 RF플라즈마 조건에서 실리콘 카바이드의 결정성을 이루기 위해 선택한 방법은 낮은 성장률 방식이다. 기판 위에 흡착된 원자들의 유동거리와 유동시간을 늘려서 결정 형성의 확률을 높이는 방식이다. 그러기 위해서 반응 개스의 농도를 낮추어야만 했으며, 이러한 조건으로써 낮은 압력과 높은 수소 희석률을 채택하였다.

RF 플라즈마는 보통 0.1 에서 수 Torr 정도의 범위에서 방전이 가능하다는 사실과 제작된 PECVD 장치에 대한 Reynold 지수를 근거로 하여 반응 압력의 범위를 제한하였다 [28]. 개스의 마찰력과 점성력의 비율인 Reynold 지수를 계산하는데 있어서 수소의 점성

도를 상온~1000 °C 사이의 대략평균인  $10^{-5}$  Kg/m.sec 을 취하고 고압과 저압에서의 흐름 차이가 없다는 가정을 한다면, 수소의 점성력이 남아있어 연속흐름이 유지되는 한계는 5.3 Torr 이하가 되어야 했다. 따라서 0.1~ 5.3 Torr 이내에서 이론적인 반응 압력을 결정해야 했으며, Knudsen 지수가 Laminar 흐름으로 허용하는 최소 압력인 0.3 Torr 보다 조금 여유 있는 0.4 Torr 로 고정을 하였다[29].

비정질 실리콘의 결정화를 이루는 방식 중 반응 개스의 수소 희석률을 높이는 경우가 있다. 약한 Si-Si 결합을 수소가 식각하여 결국 박막 내의 결정화도를 높이는 방식이다. 그러나 Si-C 결합에너지는 Si-Si 결합 보다 더 높으며 실리콘 카바이드의 결정화는 실리콘 보다 복잡하다. 따라서 약한 원자 결합의 선택적 식각을 위한 수소 혼합이 아니라 성장률의 저하를 위한 수소 혼합비의 증가가 필요할 것이다. V. Chu 등은 반응 개스에 대한 수소의 혼합비가 80 % 이상일 때 비정질 실리콘 카바이드의 성장률이 급격히 떨어지는 것을 관측하였다[30]. 수소 혼합비가 80 % 이상에서는 성장률이 선형적으로 감소하는 사례를 참고하여 희석률을 최대한 높게 하고자 95 %로 선정하였다. 95 % 이상의 수소는 지나친 성장률 감소를 발생시켜 실험의 진행에 어려움이 있을 것으로 판단된다.

## (2) 실험조건

비정질 실리콘 카바이드 박막을 성장한 PECVD장치로 나노크리스탈 실리콘 카바이드(nc-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) 박막을 성장하였다. 내경 5.8 cm 인 석영 반응관 주변에 구리 도선을 감아서 RF 플라즈마를 방전하였다. 기판가열은 Boron-nitride가 코팅되어진 graphite 히터를 사용하였으며, R-type thermocouple로 온도를 측정하였다. 반응 시 온도 유동은  $\pm 1$  °C 였다.

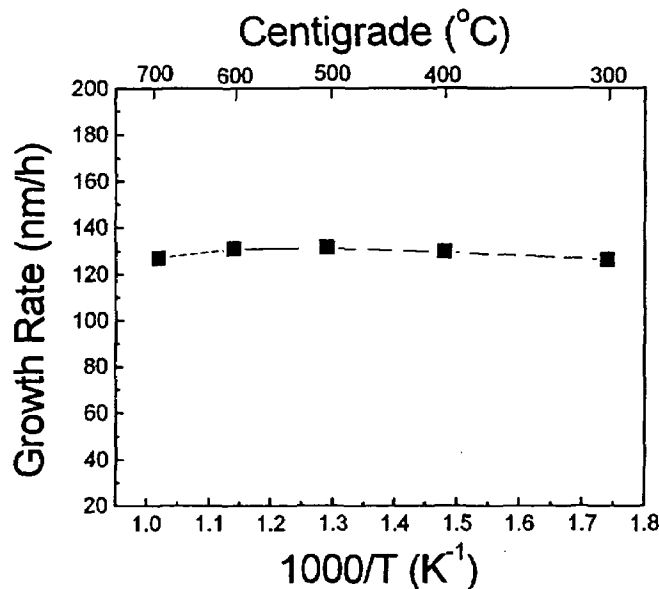
Si wafer(5~10  $\Omega$ cm)와 corning-7059 유리 기판을 사용하였으며, 수소에 5 % 로 희석된 SiH<sub>4</sub> 개스를 100 sccm 으로 고정하고 역시 수소에 5 % 로 희석된 CH<sub>4</sub> 개스를 100 sccm 으로 고정하였다. 즉 개스의 혼합비  $y = \text{CH}_4/\text{SiH}_4$  를 1.0 으로 하였다. 온도를 300 °C 에서 600 °C 로 상승시키고, RF power를 50 W 에서 1500 W 까지 변화시키며 반응하여 박막의 구조 및 전기적 특성을 조사하였다. 반응 압력은 0.4 Torr 였으며 반응 시간은 2.5 시간 이었다.

반응을 하기전 두께 150  $\mu\text{m}$  의 Si wafer와 커버 글라스 조각을 각 기판 위에 올려 놓아서 쌓아진 박막의 두께를 잴 수 있도록 하였다.  $\alpha$ -step으로 박막의 두께를 측정하였으며, UV/VIS spectrophotometer와 FTIR spectrometer로 각각 박막의 E<sub>opt</sub>과 구조적인 특성을 조사하였다. TEM을 이용하여 결정성을 파악하고, I-V와 conventional Hall 방법으로 암전도도와 전하 이동도를 측정하였다. 이렇게 하여 고정된 압력과 수소 혼합비에 서 전체 박막 성장률은 평균 100 nm/h 의 경향을 나타내었다.

## 2. 내 용

### 가. 성장률

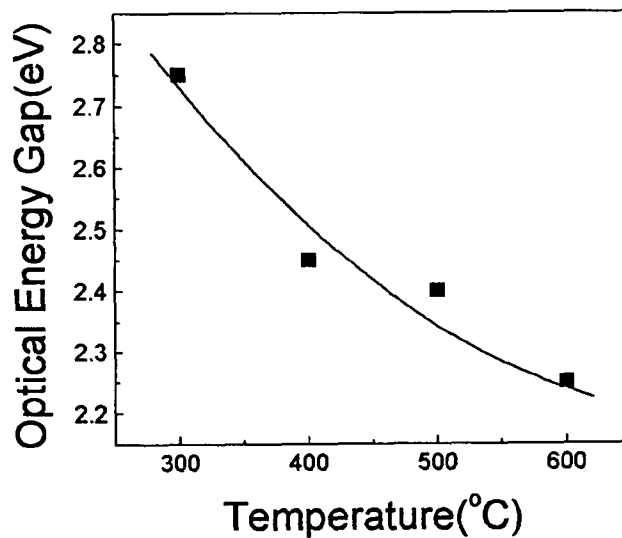
그림 15는 RF power가 50 W, y는 1.0일 때 온도를 300 °C 에서 600 °C 로 상승시켜 성장한 SiC 박막의 성장률이다. 기록된 성장률은 126~131 nm/h 로, 온도가 상승함에 따라 성장률의 증가는 뚜렷이 일어나지 않았다. 일반적으로 CVD의 반응에서, 반응 개스가 충분하여 기판 위에서 반응종이 반응을 대기하는 kinetic regime이 존재하는데, 성장률은 낮으나 온도에 크게 의존하게 된다. 그러나 반응이 빨리 일어나 기판위의 반응종이 소모된다면 박막의 성장은 기판으로 반응종의 확산에 의존하게 되는 mass transport regime이나, 반응종의 전송에 의존하는 thermodynamic regime으로 구분 된다[29]. 본 실험에서 성장률은 온도에 무관하였으므로 반응종의 확산이나 전송에 의존할 것이며 이것은 기판 위에서 결정질을 형성하는 충분한 시간을 확보하는 것을 의미하므로 의도한대로 환경이 조성되었다고 판단된다.



(Fig. 15) Growth rate of nc-SiC as a function of temperature

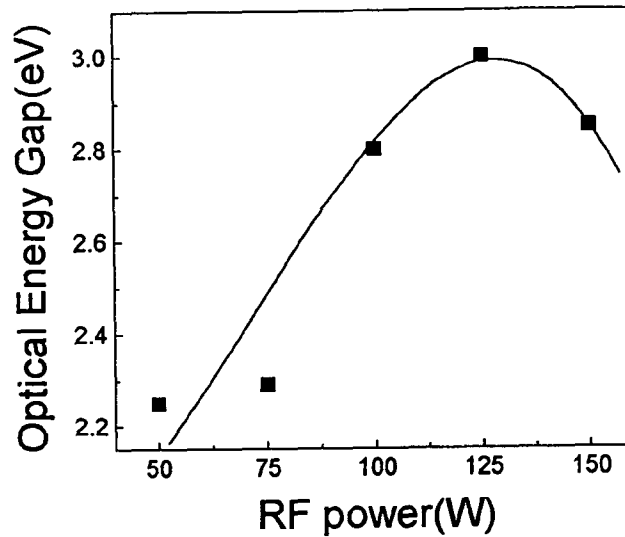
## 나. 광학적 성질

박막의 온도의존성을 조사하기 위해  $y$ 는 1.0, RF power를 50 W 로 고정한 상태에서 온도를 600 °C 까지 상승시키며 성장한 박막의  $E_{opt}$ 을 그림 16에 나타내었다. 그림에는 나타나있지 않지만 50 °C 에서 박막을 성장시켰을 때는 2.15 eV 였으나 300 °C 에서 2.75 eV 로 증가했다가 온도가 성장함에 따라 점차 감소하여 600 °C 에서 2.2 eV 를 나타내었다. 이것은 박막 내의 구조적인 변화 때문이며 온도가 올라감에 따라 300 °C 까지는 a-SiC가 형성되고 차츰 결정성의 Si 또는 SiC가 형성되는 과정이라 생각한다. 3C-SiC의 에너지 갭은 2.3 eV 이며, 단결정 Si은 1.1 eV 으로 단결정의 에너지 갭이 비정질 물질 보다 작기 때문이다.



(Fig. 16) Optical energy gap of nc-SiC thin films as a function of temperature (0.4Torr, 50W)

600°C에서 RF power를 50 W 에서 150 W 로 변화시킨 후의 성장된 박막에 대한  $E_{opt}$ 을 그림 17에 도시하였다. 75 W 에서는 50 W 때와 별 차이를 나타내지 않다가 125 W 에서 최대 3.0 eV 로 증가한 뒤 150 W 에서 2.85 eV 로 감소하였다. 75 W 와 100 W 사이에서  $E_{opt}$ 을 증가시키는 중요한 변화가 발생하였다.



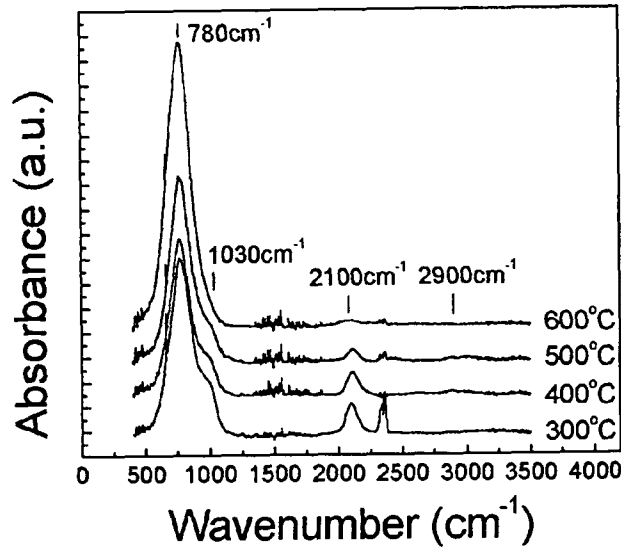
(Fig. 17) Optical energy gap of nc-SiC thin films as a function of RF power(0.4 Torr, 600 °C)

#### 다. 구조적 특성

그림 18은  $y$ 와 RF power를 각각 1.0 과 50 W 로 고정시키고 온도 300, 400, 500, 600 °C 에서 성장한 박막의 IR absorption spectra이다. 그림에서 Si-H<sub>n</sub> stretching mode(2100 cm<sup>-1</sup>)[31,32], Si-C stretching mode(780 cm<sup>-1</sup>)[33-35], C-H<sub>n</sub> wagging 또는 rocking mode(1030 cm<sup>-1</sup>)[33,34]가 보인다. 300 °C 에서 성장된 박막에서 결합 구조상 결합을 유발시키는  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) deformation bonding mode가 관측된다[36].

온도가 600 °C 로 올라감에 따라 Si-H<sub>n</sub> mode와 C-H<sub>n</sub> mode, 그리고  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) mode가 점차 줄어들고 Si-C stretching mode의 세기가 증가하였다. 이것은 박막 내 수소의 함량이 줄어들었으며 Si-C의 결합이 증가함을 의미한다.

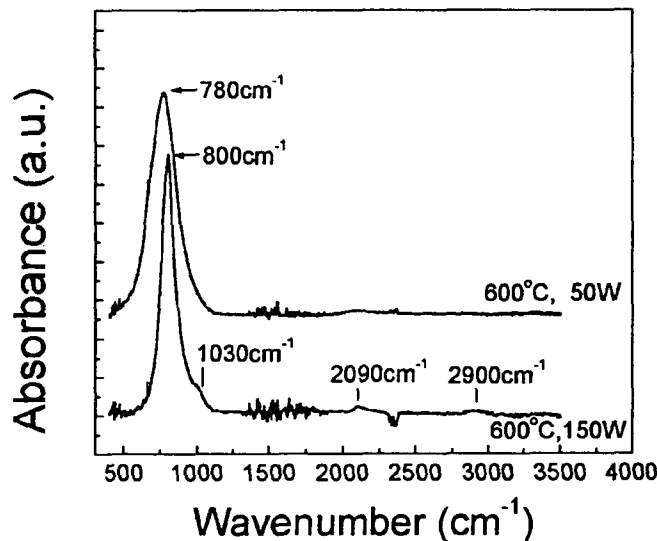




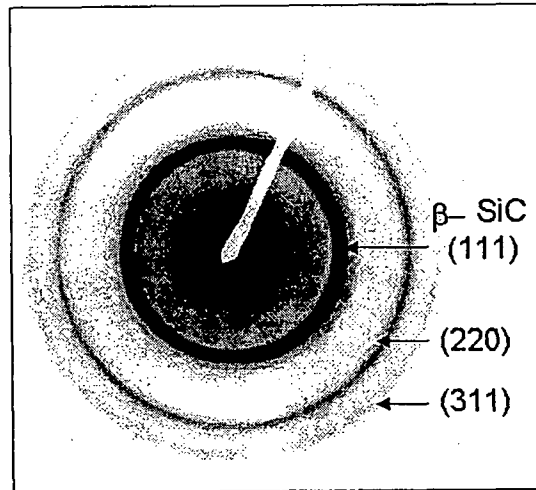
(Fig. 18) IR absorption spectra of  $\text{Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$  thin films with different temperature(50 W)

Wickramanayaka 등은 a-SiC:H 박막을 100 °C 에서 600 °C 로 어닐링할 때 박막내 수소 함량이 감소됨을 보고한 바 있다[37]. 밖으로 빠져나가는 수소의 자리에 dangling bond가 형성되고 이것이 결합의 상태밀도가 증가되는 원인으로 작용하여 에너지 갭이 감소된다고 주장하였으며  $E_{opt}$ 은 3.2 eV 에서 2.9 eV 로 감소한 사실을 예시하였다. 본 실험의 경우 온도가 증가할수록 변화되는  $E_{opt}$ 은 2.75 eV 에서 2.2 eV 로 감소하였다(그림 16). 그리고 C-H<sub>n</sub> wagging 또는 rocking 모드 역시 온도가 증가할수록 감소하였다.  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  박막내 탄소 원자의 양에 비례한다는 사실로써 탄소의 양이 감소했음을 의미한다. RF power 50 W 에서 600 °C 로 온도가 올라갈수록 박막내 수소와 탄소의 양이 감소하였고,  $E_{opt}$ 은 2.25 eV 로 낮아졌다. 한편으로는 Si-C의 결합은 증가하였다. 이것은 비정질 박막에서 탄소의 함유량이 감소하였어도 실리콘 카바이드의 결정화가 진행되고 있음을 나타낸다.

결정화를 더욱 촉진시키기 위해 600 °C 에서, RF power를 50 W 에서 150 W 로 증가 시켜서 성장된 박막의 IR absorption spectrum을 그림 19에 나타내었다. 150 W 에서 Si-C stretching mode는 더욱 세기가 증가되었으며 그 폭도 좁아졌음으로 Si-C의 결합이 더욱 증가되었음을 알 수 있다. Si-C stretching mode의 FWHM은 204 cm<sup>-1</sup> 에서 102 cm<sup>-1</sup> 로 좁아졌으며 피크의 위치도 780 cm<sup>-1</sup> 에서 800 cm<sup>-1</sup> 으로 이동하였다. Chen 등은[38]  $\mu$ c-SiC의 TO phonon mode를 800 cm<sup>-1</sup> 에서 관찰한 바 있다.  $\beta$ -SiC의 TO phonon mode는 796.2 cm<sup>-1</sup> 이다[39]. TO 포논 모드의 관찰은 박막 내부에서 Si-C 결합이 점차 증가하면서 결정화가 이루어진 증거라 할 수 있다. 따라서 저온 저출력에서 비정질 실리콘 카바이드가 성장되었고, 600 °C 의 고온과 150 W 의 RF 고출력에서 결정성을 포함한 박막이 형성되었다. 한편 600 °C 에서 RF power가 증가할수록 에너지갭이 증가했다. 이것은 구조적인 조절과 동시에 에너지갭을 조절할 수 있음을 보여준다. 50 W 에서는 보이지 않던 C-H<sub>n</sub> wagging 과 stretching (2900 cm<sup>-1</sup>) mode가 150 W 에서 관측되었으며 이는 박막내의 탄소 활성이 이루어졌음이 에너지갭의 증가와 관련하여 추측된다. 그러나 1600 cm<sup>-1</sup> 근처의 노이즈로 인해 C-C 결합은 확인되지 않았다.



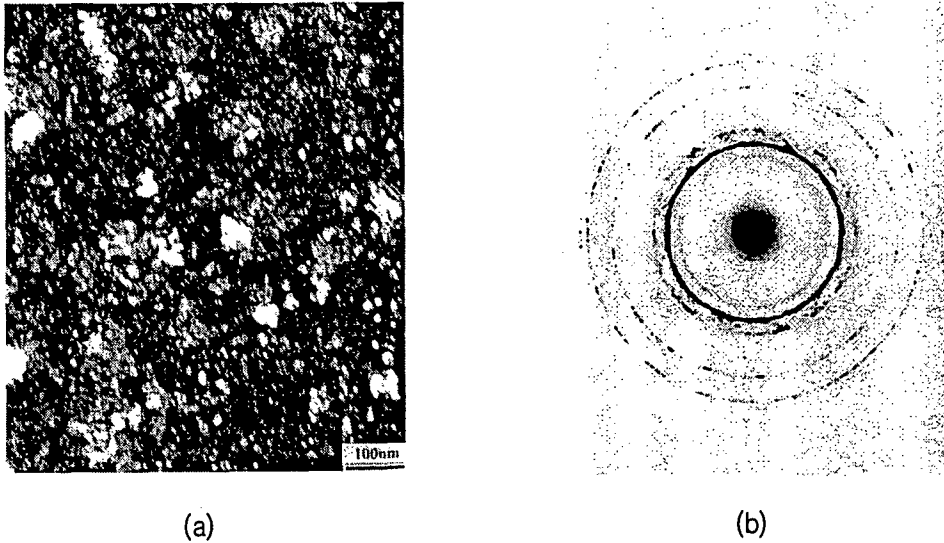
(Fig. 19) IR absorption spectra of nc-SiC:H thin films with different RF power at 600 °C



(Fig. 20) Electron beam diffraction pattern of nc-SiC thin film grown at 600 °C and 150 W.

그림 20는 600 °C, 150 W에서 성장된 박막의 전자선 회절이다. 그림에서  $\beta$ -SiC의 (111), (220), (311) 면에 의한 회절무늬가 보이며 이것으로 박막이 결정화되었음을 확인할 수 있었다. 50 W에서 150 W로 변하면서 결정성이 진행될 때  $E_{opt}$ 은 2.2 eV에서 2.8 eV로 증가하였다(그림 17참조).

그림 21(a)는 700 °C, 300 W에서 성장된 박막의 dark field TEM image이며 그림 21(b)는 그 영역의 SAD 패턴이다. 비정질 matrix로 둘러 쌓여진 SiC 결정립을 보다 명확히 판단할 수 있다. 결정입자의 크기는 70~150 nm 정도인 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막이며, SAD 패턴은 박막이  $\beta$ -SiC와 Si 결정성을 띄고 있음을 보여준다. 이 박막에 대한 800  $cm^{-1}$ 의 IR 흡수선의 반폭치는 75  $cm^{-1}$ 이었다. 600 °C, 150 W에서 형성된 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막은 그 결정입자가 더 작을 것으로 여겨진다.

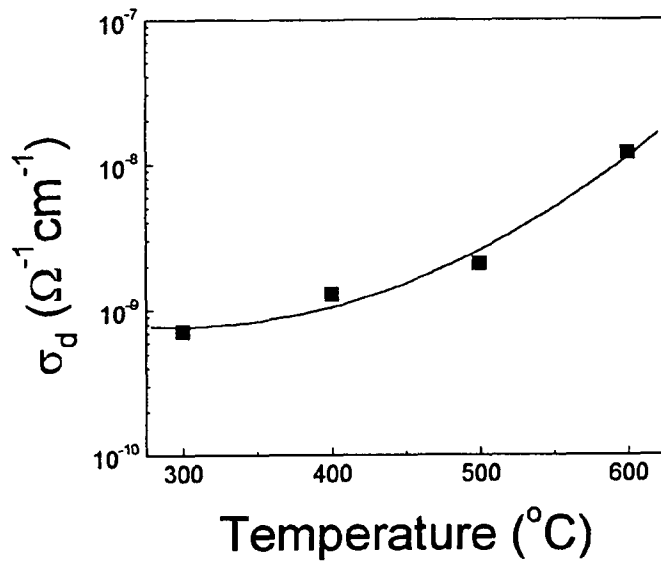


(Fig. 21) Dark field TEM image(a), and SAD pattern(b) of the films grown at 700 °C and 300 W on silicon wafer

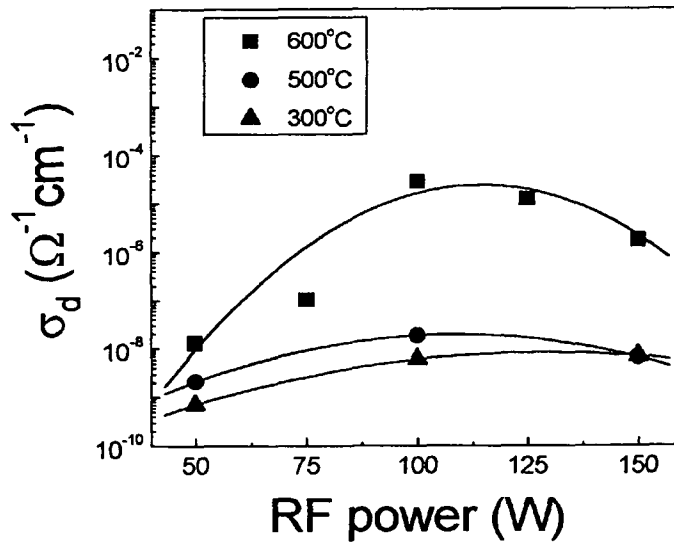
#### 다. 전기적 특성

그림 14에 300 °C, 50 W에서 개스의 혼합비에 따른 박막의 전도도를 나타내었다.  $y = 0.0$ 일 때 성장된 a-Si:H 박막은 전도도가  $10^{-2}/\Omega\text{cm}$ 였으나  $y=0.2$ 에서는  $10^{-8}/\Omega\text{cm}$ 로 급격히 떨어졌다.  $y = 0.4$ 부터는  $10^{-10}/\Omega\text{cm}$ 의 값으로 측정 한계치까지 도달하였다. 이러한 낮은 전도도는 a-SiC:H박막의 일반적인 경향과 부합하는 결과이며, 이러한 낮은 전기 전도도를 향상시키기 위해 박막의 미소 결정화를 이루고자 하였다.  $y = 1.0$ 로 고정한 뒤 50 W의 동일 RF power에서 온도를 증가시켜 성장한 박막에 대한 전도도의 변화를 그림 22에 나타내었다.

500 °C까지  $2.1 \times 10^{-9}/\Omega\text{cm}$ 의 전도도로 증가하다가 600 °C에서  $1.2 \times 10^{-8}/\Omega\text{cm}$ 으로 증가하였다. a-SiC:H 박막의 구조 변화에 의해 전도도가 증가된 것으로 추정된다. 이러한 변화는 박막내 수소의 감소와 Si-C 결합의 증가임이 확인되었으며 결정화가 진행됨에 따른 에너지 갭의 감소와 전하농도의 증가가 그 원인이라 생각된다.



(Fig. 22) Dark conductivity of nc-SiC:H thin films as a function of temperature at 50 W



(Fig. 23) Dark conductivity of  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  thin films as a function of RF power at various growth temperatures.

y는 1.0 로 고정하고 300 °C, 500 °C, 600 °C 의 다양한 온도에서 RF power를 150 W 까지 변화시키며 성장된 박막의 전도도의 변화를 그림 23에 나타내었다. 전체적으로 RF power가 증가할수록 전도도가 증가하고 100 W 이상에서는 점차 감소하는 경향을 보인다. 50 W 에서 성장된 박막들은 대체로 낮은 전기전도도를 보이며  $10^{-10}/\Omega\text{cm}$  전후의 값을 나타낸다. 이것은 보유하고 있는 측정 장치의 한계이었으며 실제 전도도는 더 낮을 것으로 생각되어진다. 특히 온도가 올라갈수록 결정화가 증진됨과 관련하여 전도도는 증가함을 알 수 있다. 600 °C 에서 성장된 박막은 100 W 에서 최고  $3.6 \times 10^{-5}/\Omega\text{cm}$  가 된 뒤 150 W 에서  $1 \times 10^{-6}/\Omega\text{cm}$  로 감소하였다. RF power가 100 W 에서 150 W 로 증가할수록  $E_{\text{opt}}$ 과 전도도는 감소하는 경향을 보였다. RF power가 증가할수록 탄소 원자의 활성화가 증진되고, 이에따라 graphite 형태의  $sp^2$  C-C 결합과 그에 따른 결합의 증가가 원인일 것으로 생각된다. 이것의 조사는 진행중이다.

### 3. 결 론

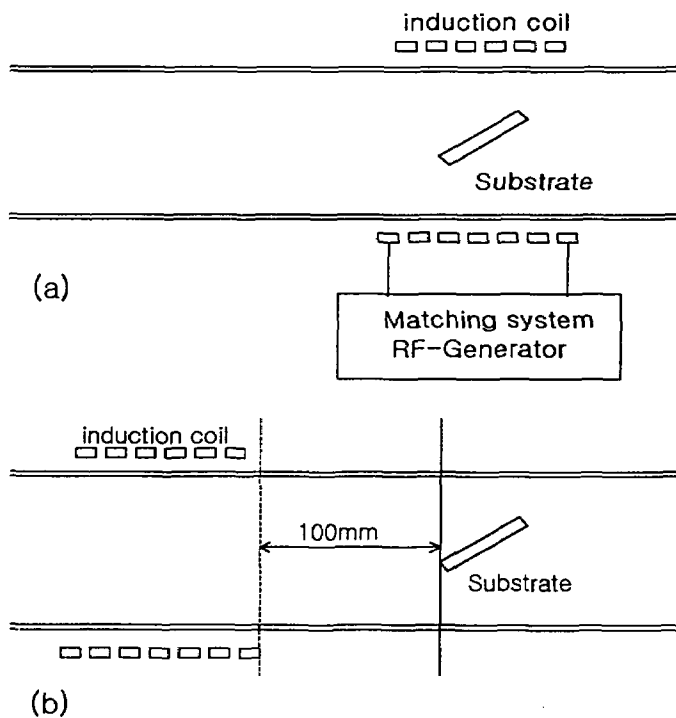
$\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ , 그리고  $\text{H}_2$  개스를 원료로 하는 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)방식으로 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 성장하였다. 성장온도와 RF power에 따른 박막의 구조 변화, 결정립의 형성, 광학적, 전기적 특성의 변화를 조사하였다. 성장된 박막은 IR 흡수 방법으로 Si-C 결합이 형성되었음을 알 수 있었으며, 특히 성장온도가 300 °C 에서 600 °C 로 올라갈수록 Si-H<sub>n</sub>, C-H<sub>n</sub>, Si-CH<sub>n</sub> 결합이 감소하고 Si-C 결합이 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 박막내 수소의 함유량이 감소하고 탄소의 양이 감소하는 반면에, 실리콘의 결정성이 형성되며, 성장률은 큰 변화 없이 광학적 에너지 갭은 2.75 eV 에서 2.2 eV 로 감소하였다. 600 °C 에서 RF power를 증가시킬수록 광학적 에너지갭은 최고 3.0 eV 로 증가하였고, 비정질 실리콘 카바이드로 둘러 쌓여진 미소 결정성 실리콘 카바이드 박막이 형성되었다. 결정립의 크기는 수 nm~ 수 백 nm 이다. 나노결정화의 결과로 빛을 차단하고 측정한 전기전도도가 비정질 박막에 비하여  $10^4$  배 이상 증진되었으며 최고  $3.6 \times 10^{-5}/\Omega\text{cm}$  의 값을 나타내었다. 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장으로 넓은 에너지갭을 보유한 채 전기적인 특성을 개선할 수 있음을 확인하였다.

## 제 4 절 박막의 전기적 특성 제어

플라즈마 CVD에 의한 박막증착시의 일반적인 문제점인 ion bombardment에 의한 결함 생성과 그에 따른 전기적 특성의 저하를 방지하기 위한 수단으로 Remote Plasma CVD 방법이 도입되어 구리 박막 증착 등에 효과적으로 이용되고 있다[40]. 제 4 절에서는 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 방법과 Remote Plasma Chemical Vapor Deposition (RPCVD) 방법을 이용하여 nc-SiC 박막을 성장하고, 성장조건에 따른 박막의 구조 및 전기적·광학적 특성을 비교 연구하였다.

### 1. 실험 방법

#### 가. 실험 장치



(Fig. 24) The Schematic diagrams of (a)PECVD and (b)RPCVD

PECVD에 의한 nc-SiC 박막의 성장 방법 및 성장장치는 앞에서 설명하였으나 개략적으로 다시 설명하면 다음과 같다. 외경이 60 mm 인 수평형 석영관 주위에 플라즈마 유도코일로 사용하기 위한 구리 도선을 7 회 감아서 RF 발생기 및 impedance matching network에 연결하였다. RF 발생장치의 출력은 최대 500 W이며, 주파수는 13.56 MHz 이다. 기판은 기체의 흐름에 대해 약 30° 의 각도로 비스듬히 위치하며, PBN heater를 이용하여 가열하였다. 이러한 PECVD 장치에서 플라즈마의 생성위치를 조절하여 RPCVD 증착을 시도하였다. RPCVD 방식으로 성장할 경우에는 플라즈마 유도 코일을 개스주입구 쪽으로 이동시켜 기판으로부터 약 10 cm 떨어진 곳에서 플라즈마가 발생하도록 하였다(그림 24). 이러한 방법으로 PECVD로 박막을 성장할 때와 비교하면, 동일한 성장온도와 RF 출력일 때 반응에 관여하는 다른 반응종들을 형성할 수 있으며, 이렇게 다른 방법인 PECVD 방법과 RPCVD 방법으로 성장된 박막의 특성 차이를 조사하였다.

#### 나. 실험 조건

RPCVD 방법으로 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 성장하였다. 반응개스로는 고순도 수소에 5 % 로 희석된 SiH<sub>4</sub>와 CH<sub>4</sub> 개스를 이용하였으며, 기판은 Corning-7059 유리 또는 Si(100) 기판을 사용하였다. 개스의 흐름량은 희석된 SiH<sub>4</sub>와 CH<sub>4</sub>을 각각 100 sccm 으로 고정하였으며, 반응 개스는 모두 동일한 관을 통해 혼합하여 주입하였다. 기판의 온도는 600 °C, 반응 압력은 0.4 Torr 로 유지하며, RF power를 50 W 에서 150 W 로 변화시켜 성장하였다. 위에 제시된 온도, 압력, 개스 흐름을 등은 PECVD 방법으로 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 성장할 때와 동일한 조건이며, 성장된 박막은 PECVD 박막과 그 구조적, 적기적 특성을 비교하였다. alpha-step을 이용하여 두께를 측정하였고, 투과전자현미경(Philips CM-20, 200 KV)으로 박막의 구조를 관찰하였다. 전기적인 특성을 조사하기 위해 암전도도를 측정하였으며, UV-Visible spectrophotometer에 의한 흡수 스펙트럼으로부터 광학적 에너지갭을 측정하였다

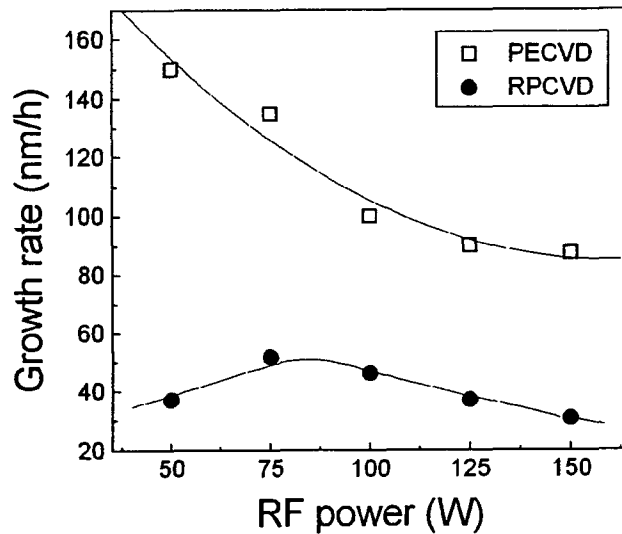
RPCVD로 성장된 박막에 대한 불순물 도핑을 하였다. p-type 도핑에서는 수소에 0.1 % 로 희석된 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 개스를 사용하였으며, n-type 도핑에서는 수소에 0.1 % 로 희석된 PH<sub>3</sub> 개스를 첨가하였다. 온도는 600 °C, RF 출력은 150 W 였다. 이후 성장된 박막은 각각 p-type과 n-type의 Si 웨이퍼를 기판으로 사용하여 pn 이종접합을 하여 도핑의 유효성을 확인하였다.



## 2. 내 용

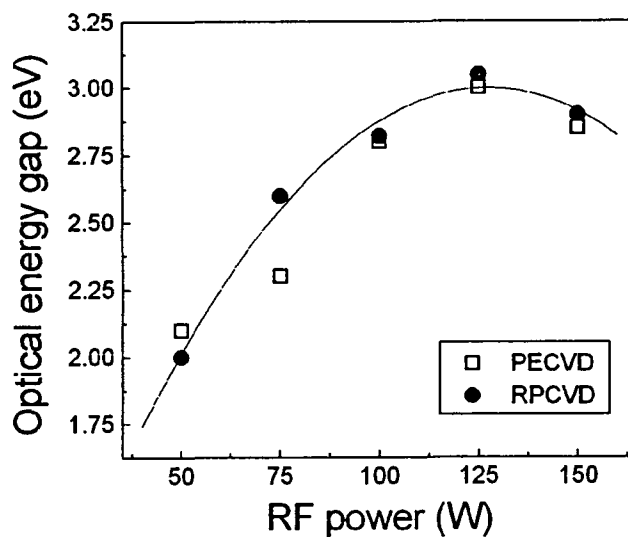
### 가. PECVD와 RPCVD로 성장된 박막의 특성 비교

PECVD와 RPCVD 방법으로 성장된 박막에 대해 RF 출력에 따른 성장률을 그림 25에 나타냈다. RF 출력이 증가할수록 성장률은 감소했는데 이는 플라즈마에 의해 활성화됨에 따라 반응종의 에너지가 증가하고, 따라서 기판에 흡착되는 반응종 중의 일부가 다시 떨어져 나옴으로써 결과적으로 effective sticking coefficient가 낮아졌기 때문으로 풀이된다. 예외적으로 RPCVD의 경우 50 W에서는 낮은 성장률을 보였는데, 이는 너무 낮은 여기에너지로 인하여 기판에 도달하는 활성화된 라디칼이 적기 때문이다. RPCVD로 성장된 박막의 성장률은 전반적으로 PECVD로 성장된 박막에 비하여 낮게 나타났다. 이는 여기된 플라즈마의 밀도가 플라즈마가 발생하는 유도 코일의 중간 부분에서 가장 높으며, 수평축을 따라 멀어질수록 낮아지기 때문으로 해석된다[41].



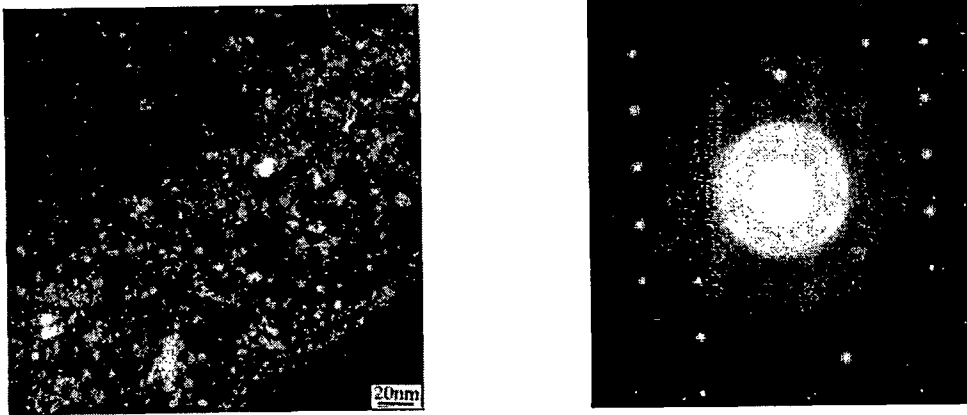
(Fig. 25) Growth rates of nc-SiC thin films as a function of RF power.

그림 26는 PECVD와 RPCVD 방식으로 성장된 박막의 광학적 에너지갭  $E_{opt}$ 을 RF 출력의 함수로 나타낸 것이다. RF 출력을 50 W 에서 125 W 로 증가시킬 때  $E_{opt}$ 은 2.0 eV 에서 3.1 eV 로 증가하였으나, 150 W 에서는 3.0 eV 로 약간 감소하였으며, 그 증감하는 경향은 두 가지 성장 방법에서 모두 비슷하였다. RF 출력에 따른 광학적 에너지갭의 증가는 반응가스 중에 활성화된 탄소의 양이 증가하는데 따른 박막의 조성비 변화에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. a-SiC:H 박막의 에너지갭  $E_{opt}$ 는 박막의 조성뿐 아니라 미세구조와 관련된다. 따라서  $E_{opt}$ 은 Si와 C원자를 포함하는 원료가스의 조성비 및 RF 출력과 같은 공정상의 조작으로 조절될 수 있다. 박막내의 C 원자의 양에 따른  $E_{opt}$ 의 변화는 이미 보고된 바 있다. [8, 42, 43] 그림 24에서 두 가지 성장 방법의 경우에  $E_{opt}$ 이 증감하는 경향이 비슷한 것으로 보아 동일한 조건에서 PECVD와 RPCVD로 성장된 박막의 조성은 거의 비슷한 것으로 판단된다.

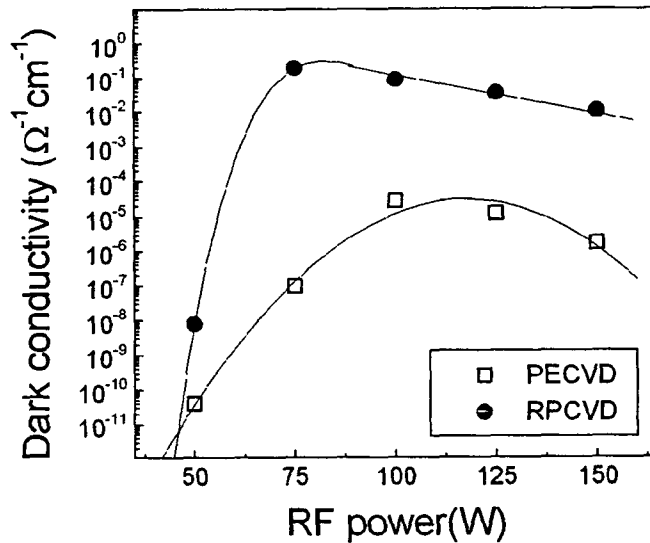


(Fig. 26) Optical energy gap of nc-SiC films grown by PECVD and RPCVD as a function of RF power.

그림 27에 RPCVD 방법으로 Si(100) 기판 위에 100 W의 RF 출력을 인가하여 성장된 박막의 투과전자현미경 이미지와 전자회절패턴을 나타내었다. 평균적인 결정립의 크기는 60 nm 정도로, 동일한 조건에서 PECVD 방법으로 성장된 박막의 평균적인 결정립 크기인 30 nm보다 크다. 그림 25(b)의 전자회절패턴은 Si(100) 기판에 의한 회절점들과 함께 cubic silicon carbide(3C-SiC)의 (111), (220), 그리고 (311) 면들을 보이는 것으로 보아 SiC 결정립들이 cubic 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 동일한 조건에서 PECVD로 성장된 박막의 경우에도 cubic silicon carbide에 의한 회절패턴을 관찰하였지만 RPCVD에 비해 그 상대적인 세기가 약하였다.[그림 20참조] 이러한 결과로서 nc-SiC 박막을 성장할 때 RPCVD 방식이 PECVD 방식보다 나노결정화에 더 유리하다고 판단된다.

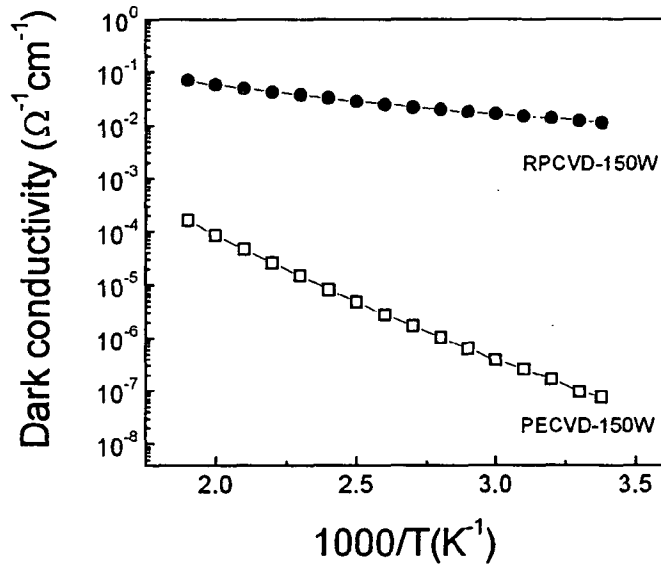


(Fig. 27) (a) Plan view TEM dark field image of nc-SiC thin film grown by RPCVD with an RF power of 100 W. Typical grain sizes are 40-60 nm. (b) Diffraction pattern from the same sample showing cubic silicon carbide phase.



(Fig. 28) Dark conductivities of nc-SiC thin films grown by PECVD and RPCVD. Films grown by RPCVD method have much higher dark conductivity than those grown by PECVD method.

그림 28은 성장된 SiC 박막의 암전도도(dark conductivity)를 나타낸 것이다. PECVD와 RPCVD 양쪽 방법 모두 낮은 RF 출력(50 W)에서는 매우 낮은 암전도도를 보였으며, 75 W 이상에서 큰 폭으로 증가하였다. 그러나 100 W 이상에서는 다시 조금씩 감소하는 경향을 보였다. RF 출력 75W의 동일한 조건에서 PECVD 방법으로 성장된 시료의 암전도도는  $1.0 \times 10^{-7} / \Omega \text{cm}$  인데 비해 RPCVD 방법으로 성장된 시료의 암전도도는  $0.1 / \Omega \text{cm}$  로 RPCVD 쪽이  $10^6$  배 이상의 증가를 보였으며, 100 W 이상에서도 전반적으로  $10^3$  배 이상의 증가를 보였다.

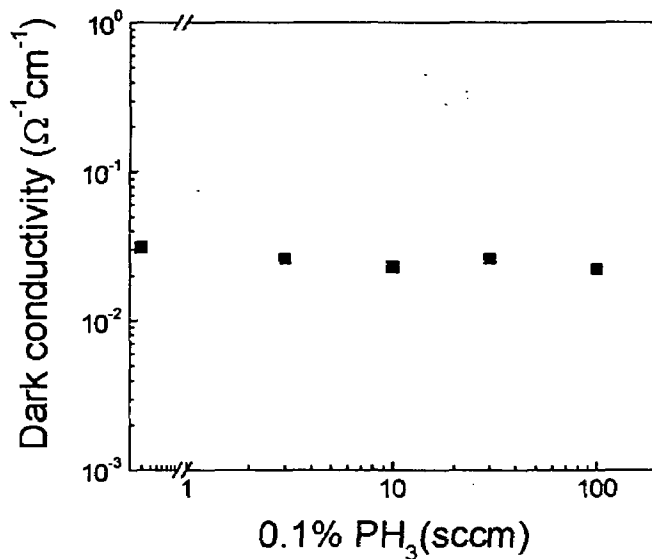


(Fig. 29) Dark conductivities of nc-SiC films as a function of temperature. Films were grown at 600 °C with an RF power of 150 W.

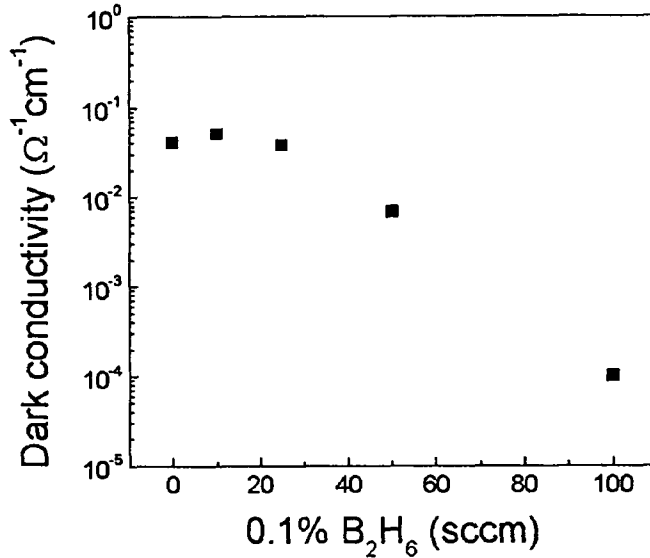
RPCVD로 성장된 박막이 PECVD로 성장된 박막보다 전도도가 증가한 원인을 조사하기 위하여 온도에 따른 암전도도의 변화를 측정하였다. 그림 29는 RF 출력이 150 W 일 때 PECVD와 RPCVD로 성장된 박막의 전도도를 온도의 함수로 나타낸 것이다. RPCVD로 성장한 박막의 활성화에너지는 0.11 eV 이었으며, PECVD로 성장한 박막의 활성화에너지는 0.50 eV 이었다. 한편, 단결정 실리콘 카바이드의 경우 결정성장시 잔류 질소개스에 의한 N 불순물이 주요 unintentional donor impurity가 되며 그 활성화에너지가 0.09~0.10 eV 로 알려져 있다. 따라서 RPCVD에 의해 성장한 nc-SiC 박막의 활성화에너지 0.11 eV 는 단결정 SiC의 경우와 마찬가지로 활성화된 질소 불순물에 의한 얇은 donor level로 추정 할 수 있으며, PECVD에 의한 박막의 경우는 질소가 충분히 활성화되지 못하여 defect와 관련된 깊은 준위를 형성하는 것으로 보여진다. 이와 같은 차이점으로 볼 때 PECVD에 비해서 RPCVD가 불순물을 활성화하는데 매우 유효이며, 박막의 전기적 특성 제어에 매우 효과적임을 알 수 있다.

## 나. 불순물 도핑과 pn 접합

그림 30에 RPCVD 방법으로 도핑을 하여 성장한 박막의 전도도 변화를 나타내었다. 성장온도는 600 °C, RF 출력 150 W,  $\gamma$ 는 1.0 인 상태에서 n-type 도핑을 하기 위해 성장 시  $\text{PH}_3$  개스를 첨가하였다. 수소에 0.1%로 희석된  $\text{PH}_3$  개스를 0부터 100 sccm 까지 변화시키면서 첨가하였으나 성장된 박막의 암전도도에는 별다른 변화가 없었다.  $\text{PH}_3$ 를 첨가하지 않았을 때의 전도도는  $3.0 \times 10^{-2} / \Omega\text{cm}$  이었으나  $\text{PH}_3$ 가 100 sccm 일 때에는  $2.5 \times 10^{-2} / \Omega\text{cm}$ 으로 오히려 미소하게 감소하였다. 이것은 도핑을 하지 않은 박막에 이미 불순물의 도핑이 이루어졌으며 도핑개스가 증가하여도 박막의 전기적 성질에 별다른 영향을 미치지 못했기 때문으로 해석된다. 그림 29에 보여진 RPCVD로 도핑이 되지않고 성장된 박막에 대해 얇은 donor level이 형성되었다는 해석과 부합되는 결과이며, 따라서  $\text{PH}_3$  개스를 첨가하거나 첨가하지 않은 상태에서 성장된 박막은 n-type이 성장되었다. 고속의 펌핑 속력 (200 l/sec)에도 불구하고, 불순물 도핑이 의도하지 않게 이루어진 현상은 챔버내의 잔류 개스의 영향이거나 챔버의 leakage 현상 때문으로 여겨진다. 현재 박막의 성분조사가 진행중이다.

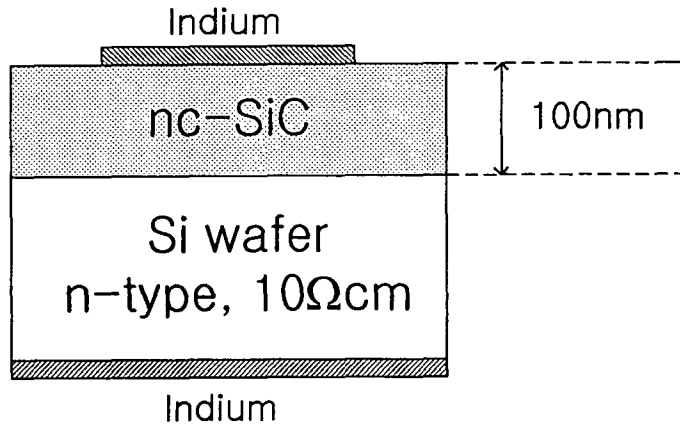


(Fig. 30) The dark conductivity of  $\text{PH}_3$ -doped nc-SiC thin films

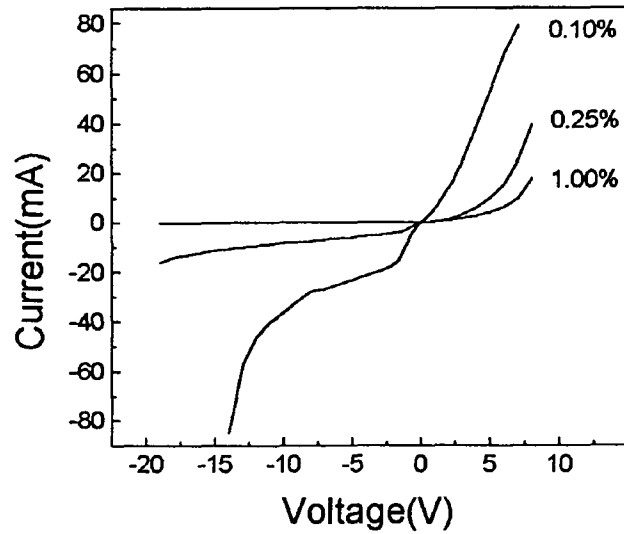


(Fig. 31) The dark conductivity of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-doped nc-SiC thin films

Si 공정시 흔히 쓰이는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 개스를 첨가하여 p-type 도핑을 수행하였다. p-type 도핑은 소자의 구현을 위한 매우 중요한 과정이다. 그림 31에서 수소에 0.1 % 로 희석된 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 개스를 성장시 흘려준 뒤의 전도도 변화를 볼 수 있다. 성장온도는 600 °C, RF 출력은 150 W, y는 1.0 이었다. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 개스를 첨가하지 않을 때는 4.0×10<sup>-2</sup>/Ωcm 이었으며 10 sccm 을 흘려 줄 때 5.0×10<sup>-2</sup>/Ωcm, 25 sccm 일 때는 3.8×10<sup>-2</sup>/Ωcm 으로 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 50 sccm 일 때는 급격히 떨어져 7.5×10<sup>-3</sup>/Ωcm 을 기록했으며 100 sccm 일 때는 1.0×10<sup>-4</sup>/Ωcm 이 되었다. 25 sccm 에서 100 sccm 까지 첨가시 전도도의 변화는 그림에서 선형적인 형태를 보여주기 때문에 일관성있는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 개스의 영향을 나타낸다. 불순물 개스를 첨가하지 않았을 때에도 불순물 준위가 생성됨을 그림 29에서 볼 수 있었으며 그림 30에서도 그러한 결과를 볼 수 있다. 그러다가 acceptor 준위의 불순물을 첨가하여 그 흐름량을 증가시키자 전도도는 점차 감소하였는데 donor-acceptor 준위간의 보상 효과에 따른 전하량의 감소로 해석된다. 그러나 어느 부분에서 p-type의 박막이 형성되는가는 현재로서는 알 수가 없다. 이에 대해 n-type의 Si(10 Ωcm) 기판 위에 그림 31의 박막들을 증착하여 전압-전류의 형태를 관찰하였다(그림 32).



(Fig. 32) The structure of hetero pn junction



(Fig. 33) Voltage and current characteristics for the hetero pn junction



반응개스를 각각  $\text{SiH}_4$  5 sccm,  $\text{CH}_4$  5 sccm 으로 고정한 뒤 수소에 0.1 % 로 희석된  $\text{B}_2\text{H}_6$  개스 10 sccm 을 첨가할 때 반응개스 대비 첨가 불순물의 농도는 0.1 % 였다. 이와 같은 조건에서 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막은 n-type Si기판( $10 \Omega\text{cm}$ ) 위에 100 nm 의 두께로 증착되었다. 시료 양 쪽 면에 직경 1 mm 의 인듐 도트로 전극을 형성하여 그림 32와 같은 구조를 만들었다. 그림 33에 전압 대 전류의 특성을 나타내었다.  $\text{B}_2\text{H}_6$  개스가 10 sccm(그림에서 0.1 %) 일 때 오믹 접합의 특성에서 변형된 형태의 전류흐름을 보이다가, 25 sccm(그림에서 0.25 %) 일 때 pn 반도체 접합에서 기인하는 정류성의 전류흐름 형태를 보이기 시작하였다. 100 sccm(그림에서 1.0 %) 일 때는 이중접합에 의한 정류적인 특성을 보여준다. 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막에 첨가되는  $\text{B}_2\text{H}_6$  개스가 10 sccm 에서는 p-type의 박막이 형성되지 못하였고, 25 sccm 일 때 기존의 donor 불순물과 보상이 시작되어 전도도가 감소하기 시작하다가 100 sccm 에서는 보상이 어느 정도 진행되어 p-type의 박막이 형성되었지만 전도도는 그리 높지 못하였다(그림 31참조). 이중접합으로써 p-type 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장과 소자 구현의 가능성을 확인하였다.

### 3. 결 론

RPCVD 방법으로 600 °C 에서 나노결정 구조의 실리콘 카바이드 박막을 성장하여 PECVD로 성장된 동일 조건의 박막과 비교하였다. RF 출력의 변화에 의해 광학적 에너지 갭을 2.0~3.1 eV 에서 조절할 수 있었으며, TEM을 이용하여 결정립의 크기가 30~60 nm 임을 확인하였다. 광학적 특성은 RPCVD 시료와 PECVD 시료에 거의 차이가 없었으나, 암전도도는 RPCVD의 경우가 PECVD에 비해  $10^3$ - $10^6$  배 높아짐을 관찰하였다. RPCVD로 75 W 에서 성장한 경우 암전도도가 약  $0.1/\Omega\text{cm}$  이었다. 이러한 불순물 도핑이 되지 않은 시료의 암전도도의 향상은 박막의 결정성의 향상과 함께 불순물의 전기적 활성화가 촉진되었기 때문이다. 불순물의 활성화에너지는 PECVD의 경우가 0.50 eV 인데 비해 RPCVD의 경우는 0.11 eV 로서 단결정 실리콘 카바이드에서와 유사한 값을 보였다. B와 P 불순물의 첨가로 각각 p-type과 n-type의 박막이 형성되었음을 확인하였다. 불순물을 첨가하지 않은 상태에서도 n-type의 박막이 성장되었으며, p-type의 경우 보상효과가 일어난 후 전기적 특성을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 RPCVD에 의한 nc-SiC 박막이 대면적의 광전소자로 제작될 수 있을 것으로 판단된다.

## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

### 1. 목표 대비 달성도

#### 가. 기존목표

1차년도('97)	박막 성장장치 완비 비정질 실리콘 카바이드 박막의 성장 성장조건에 따른 박막의 특성 고찰
2차년도('98)	나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장 성장조건에 따른 박막의 특성 고찰 박막 특성의 개선점 파악 전기적 특성 제어
3차년도('99)	박막의 결정화 증진 및 특성 개선 전기적 특성 제어 광전소자 제작
평가착안점	나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장 박막의 특성 개선 불순물 활성화 소자 응용가능성

#### 나. 달성도

	달성도(%)	내 용
1차년도('97)	100	PECVD 장치 완비 단결정 실리콘 카바이드 박막 성장과 성장역학 고찰 비정질 실리콘 카바이드 박막 성장과 특성고찰
2차년도('98)	100	나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막성장 성장조건에 따른 박막의 특성 고찰 전기적 특성 개선
3차년도('99)	90	나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 특성 개선 불순물의 전기적 활성화방안 모색 pn 접합 광소자 제작에 따르는 공정개발

성장 변수에 따른 박막의 특성을 주의 깊게 고찰하며 실험을 실시하여 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장에 성공할 수 있었다. IR spectrum으로부터 성장된 박막의 구조적인 결합 형태와 수소 함량을 정성적으로 고찰하여 효과적으로 나노결정질로 접근하였으며 TEM으로 박막내의 결정성과 결정질의 종류, 크기를 분석할 수 있었다. 이후 박막내 결정립이 더욱 발전하며 불순물의 전기적인 활성화 방안을 모색한 후 전기적 특성을 제어하였다.

## 2. 대 외 기 여 도

세계적으로 결정질과 비정질의 중간 단계인 나노크리스탈 물질에 대한 연구는 그 시작점에 있다. 비정질 반도체의 장점인 대면적 성장, 넓은 에너지갭, 그리고 물성의 연속적 제어특성과 단결정 반도체의 장점인 우수한 전기적 특성을 동시에 갖는 물질을 개발하려는 것이 본 연구의 근본 발상이다. 비정질 물질은 원자들의 비배열적 구조로인하여 전자의 천이시 선택률이 완화되어 발광의 효율이 높을 수 있으며 또한 결정질에의한 전류 주입의 증대로 높은 광전효과를 기대할 수 있다. 따라서 미소결정질, 즉 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 제작하여 전기적, 광학적 특성을 개선할 경우, 미소결정질 박막의 연구가 아직 활성화되지 못한 점을 고려한다면 결정질과 비정질의 중간 단계에 대한 물리적 현상의 고찰에 대해 새로운 관심을 환기시킬 수 있다.

성장 변수에 따른 박막의 특성을 주의 깊게 고찰하며 실험을 실시하여, 유리기판 위에 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장에 성공할 수 있었다. PECVD 방법으로는 좀처럼 찾기 어려운 결과이며 '나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장'이라는 단일 주제에 대한 성장과 구조적 고찰은 교육적인 면이 클 것으로 평가한다.

아울러 비정질 물질에서부터 단결정 물질까지 증착 공정의 확보는 다양한 목적에 부합하는 적절한 구조의 효율적인 성장을 가능케한다. 이것은 결정구조에 있어서 비정질과 단결정 물질의 중간 단계인 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 이용하여 소자 디자인의 응용폭을 확대시킬 수 있음을 의미한다. 따라서 PECVD방법에 의한 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막의 성장은 신재료 개발 기초 연구의 역할을 수행함과 동시에 창의적 시도라는 점에 있어서 긍정적인 평가를 내릴 수 있다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

고전도도의 p-type 나노크리스탈 실리콘 카바이드 박막을 비정질 실리콘 태양전지의 창재료로 쓰일 경우 넓은 에너지갭에 따른 광투과도가 증진되어 효율의 극대화가 가능할 것이다. 발광하는 측면에서 TFLED(Thin Film Light Emitting Diode), TFEL (Thin Film Electroluminescence) 소자 등 대면적의 발광소자로의 응용이 활발해질 것으로 기대된다. 특히 전 가시광 영역에서의 발광 가능성과 같은 여러 장점을 갖고 있어서 컬러 이미지 센서나 대면적 다색 발광을 이용한 평판디스플레이의 제작이 가능할 것이다. 특히 결정립을 보유한다는 점은 단결정과 같은 물리적, 화학적 안정성을 기대할 수 있어 고효율의 TFT와 UV detector의 응용에도 높은 가능성을 지닌 물질이다.

이러한 가능성을 보다 구체화하는 기초 작업을 본 과제에서 수행하였다. 그러나 500~600 °C 정도의 성장온도는 발광소자의 제작시 이용되는 투명전극인 ITO위에 안정적으로 접합시키기에는 다소 높은 온도이다. 발광소자의 개발 이전에 적절한 공정 개발이 선행되어야 할 것이며, 아울러 이미 달성한  $10^{-4}/\Omega\text{cm}$  의 전도도를 갖는 p-type 박막의 전기적 활성도를 더욱 개선시키면 기존의 공정 방법을 적용한 발광 소자로의 가능성을 구현할 수 있으리라 판단한다. 현재로서는 투명전극을 사용하지 않는 범위에서의 solar cell, uv or X-ray detector 등의 광소자 개발을 진행 중이며, 특히 결정성을 보유한 특성의 극대화를 위해서 HBT 또는 TFT 등 전력소자 개발을 모색함으로써 신재료 개발에 따르는 기초 연구를 지속적으로 수행할 예정이다.

## 제 6 장 참고문헌

1. W. C. Nieberding and J. A. Powell, IEEE Trans. Ind. Electron. **IE-29**, 103 (1982) (Special Issue on High Temperature Electronics).
2. Y. Tawada, and Y. Hamakawa *et al.*, Proc. 15th IEEE Photovol. Spec. Conf. 245 (1981).
3. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes In Non-crystalline Materials*, 2rd, (Clarendon Press, Oxford, 1979), Chap. 6.
4. S. Tsuda, N. Nakamura, K. Watanabe, T. Takahama, H. Nishiwaki, M. Ohnishi, and Y. Kuwano, Solar Cells, **9**, 25 (1983).
5. T. Fukuzawa, K. Sasaki, and S. Furukawa, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related materials II*, M. M. Rahman, C. Y. Yang, G. L. Harris, eds.(Springer-Verlag, Berlin, 1989), pp. 49-53.
6. K. Kamimura, Y. Nishibe, and Y. Onuma, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related materials II*, M. M. Rahman, C. Y. Yang, G. L. Harris, eds.(Springer-Verlag, Berlin, 1989), pp. 207-211.
7. H. -K. Tsai, W. -L. Lin, W. J. Sah, and S. -C. Lee, J. Appl. Phys. **64**, 1910 (1988).
8. Y. Hamakawa and H. Okamoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **242**, 651 (1992).
9. J. A. Powell, L. G. Matus, and M. A. Kuczmariski, J. Electrochem. Soc. **134**, 1558 (1987).
10. Y. Hirabayashi, S. Karasawa, and K. Kobayashi, J. Cryst. Growth, **128**, 369 (1993).
11. V. F. Tsvetkov, S. T. Allen, H. S. Kong and C. H. Carter Jr., in *Silicon Carbide and Related Materials : Proceeding of the sixth International Conference, Kyoto, 1995*, edited by Nakashima, H. Matsunami, S. Yoshida, and H. Harima ( Institute of Physics Publishing, Philadelphia), Institute of Physics conf. series No. **142**, pp. 17-22.
12. V. A. Dmitriev and M. G. Spencer, in *SiC Materials and Devices*, edited by Yoon Soo Park (Academic press, San Diego, 1998), Semiconductors and semimetals Vol. **52** pp. 21-75.
13. Kuan-Lun Cheng, Huang-Chung Cheng, Chih-Chien Liu, Chiapyng Lee, and Tri-Rung Yew, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **34**, 5527 (1995).
14. Kuan-Lun Cheng, Huang-Chung Cheng, Wen-Horng Lee, Chiapyng Lee, Chih-Chien Liu, and Tri-Rung Yew, Appl. Phys. Lett. **70**, 223 (1997).
15. S. W. Rynders, A. Scheeline, and P. W. Bohn, J. Appl. Phys. **69**, 2951 (1991).
16. M. Nishikuni, H. Dohjoh, K. Ninomiya, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi, and Y. Kuwano, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related materials II*, M. M. Rahman, C. Y. Yang, G. L. Harris, eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1989), pp. 54-59.
17. M. K. Han, J. S. Park, Y. Mastumoto, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related materials III*, edited by G. L. Harris, M. G. Spencer, C. Y. Yang (Springer-Verlag, Berlin, 1990), pp. 75-80.

18. S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, and T. Glatfelter, G.J. Vendure, Jr., A. Garcia, and M. Kruer, 2nd World Conf. and Exhibition on Photovol. Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 6-10 July (1998).
19. T. S. Jen, Neng-Fu Shin, Li-Hong Lai, Yen-Ann Chen, Jyh-Wong Hong, and Chun-Yen Chang, *IEEE Trans. Electron. Devices*, Vol. 44, 565 (1997).
20. Shigehiro Nishino, J. Anthony Powell, and Herbert A. Will, *Appl. Phys. Lett.* 42, 460 (1983).
21. -J. P. Li and A. J. Steckl, *J. Electrochem. Soc.* Vol.142, 634 (1995).
22. D. Kuhman, S. Grammatica, and F. Jansen, *Thin Solid Films*, 177, 253 (1989).
23. Y. Nakayama, S. Akita, M. Nakano, and T. Kawamura, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98, 1447 (1987).
24. W. K. Choi, Y. M. Chan, R. Gopalakrishnan, etc. *J. Appl. Phys.* 77, 827, (1995).
25. *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd, edited by D. R. Lide, (CRC Press, 1992-1993)
26. X. Jiang and C. -P. Klages, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1629 (1992).
27. A. Desalvo, F. Giorgis, C. F. Pirri, E. Tresso, P. Rava, R. Galloni, R. Rizzoli, and C. Summonte, *J. Appl. Phys.*, 81, 7973 (1997).
28. John F. O'Hanlon, *A USER'S GUID TO VACUUM TECHNOLOGY*, 2nd, (Wiley & Sons, 1989), chap. 2-3.
29. Lili Vescan, in *HAND BOOK OF THIN FILM PROCESS TECHNOLOGY*, edited by D. A. Glocker, and S. I. Shah (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995), B1.0 , p. 3.
30. V. Chu, J. P. Conde, J. Jarego, P. Brogueira, J. Rodriguez, N. Barradas and J. C. Soares, *J. Appl. Phys.* 78(5), 3164 (1995).
31. M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* 16, 3556 (1977).
32. A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, *Phys. Rev. B* 45, 13 367 (1992).
33. J. Bullot and M. P. Schmidt, *Phys. Status Solidi B* 143, 345 (1987).
34. F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso, and T. Stapinski, *J. Appl. Phys.* 71(11), 5641 (1992).
35. Y. M. Li and B. F. Fieselmann, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1720 (1991).
36. S. W. Rynders, A. Scheeline, and P. W. Bohn, *J. Appl. Phys.* 69(11), 2951 (1991).
37. Sunil Wickramanayaka, Yoichiro Nakanishi, and Yoshinori Hatamaka, *J. Appl. Phys.* 77(5), 2061 (1995).
38. K.-L. Cheng, H.-C. Cheng, C.-C. Lu, C. Lee, and T.-R. Yew, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5527 (1995).
39. D. Olego, M. Cardona, P. Vogl, *Phys. Rev. B* 25, 3878 (1982).
40. H. Li, E. T. Eisenbraun, and A. E. Kaloyeros, *J. Vac. Sci. Technol.* B10, 1337 (1992).
41. D. A. Doughty and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* 67, 139 (1990).

42. W. K. Choi and F. L. Loo, F. C. Loh and K. L. Tan, *J. Appl. Phys.* **80**, 1611 (1996).

43. A. Desalvo, F. Giorgis, C. F. Pirri, and E. Tresso, P. Rava, R. Galloni, R. Rizzoli, and C. Summonte, *J. Appl. Phys.* **81**, 7973 (1997).