

## ECR 플라즈마 화학증착법을 이용한 박막 증착에 관한 연구 : 수소가 함유된 비정질 실리콘막

임태훈<sup>†</sup> · 허윤준\* · 박태진

한국과학기술연구원 화공연구부  
\*서강대학교 부설 산업기술연구소 화공연구부  
(1993년 8월 9일 접수, 1994년 3월 31일 채택)

## A Study on Thin Films Deposited by ECR Plasma CVD Method : Hydrogenated Amorphous Silicon Films

Tae-Hoon Lim<sup>†</sup>, Yun-Jun Huh\* and Tae-Jin Park

*Division of Chemical Engineering, KIST, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul, Korea*

*\*Division of Chemical Engineering, Applied Science Research Institute,*

*Sogang University, Mapo P.O. Box 1142, Seoul, Korea*

(Received 9 August 1993; accepted 31 March 1994)

### 요 약

ECR 플라즈마 화학증착법을 이용하여 a-Si:H막을 제조하고, 막의 특성을 결정짓는 수소의 함량과 조업변수와의 관계를 규명하였다. FTIR로부터 얻은 자료의 분석에 의하면 증착속도가 클수록 SiH<sub>4</sub>의 유량이 증가할수록 막의 수소함량은 감소한 반면 기판의 온도가 증가함에 따라 수소함량은 오히려 증가하였다. 증착속도는 SiH<sub>4</sub>의 분압이 증가할수록, 마이크로파의 세기가 클수록 증가하였다. 그러나 ECR이 형성되는 위치, 기판의 온도는 증착속도에 거의 영향을 미치지 못했다. a-Si:H막 표면의 SEM사진 분석에 의하면 마이크로파의 세기와 기판의 온도가 증가할수록 막 표면의 거칠기는 향상되었다. ECR 플라즈마 화학증착법을 이용하여 a-Si:H막을 형성시키는 경우 마이크로파의 세기를 크게 하면 증착속도가 증가될 뿐 아니라 수소함량이 감소되며 표면의 거칠기도 향상된다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract**—Characteristics of the hydrogenated amorphous silicon(a-Si:H) films prepared by the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition(ECRP CVD) method at low pressure( $10^{-3}$  Torr) were studied. Deposition rate, hydrogen content and surface roughness were investigated under various deposition conditions such as substrate temperature, partial pressure of SiH<sub>4</sub> and microwave power. The hydrogen content in the deposited films decreased with the increase of the microwave power and SiH<sub>4</sub> partial pressure, but increased with the substrate temperature. The deposition rate depended greatly upon the microwave power and partial pressure of SiH<sub>4</sub>, but slightly upon substrate temperature. The roughness of the deposited film surface was improved as substrate temperature and microwave power increased.

## 1. 서 론

반도체 소자의 경박단소화에 따라 낮은 온도에서 높은 증착속도로 박막을 얻기 위한 노력이 근래 반도체 공정의 주요 쟁점이 되어 왔으며 이러한 요구에 의해 Electron Cyclotron Resonance(ECR) 플라즈마 화학증착법이 개발되었다. ECR 플라즈마 화학증착법은 낮은 온도에서 고속으로 막을 얻을 수 있을 뿐 아니라 플라즈마 영역과 증착 영역이 떨어져 있기 때문에 플라즈마에 의한 기판의 손상을 줄일 수 있으며 마이크로파와 자장의 상호작용에 의하여 플라즈마의 전자밀도를 크게 함으로써 이온화율을 증대시킬 수 있다[1]. 또한 고진공에서 막의 형성이 가능하므로 불순물의 혼입을 막을 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에[2] 앞으로 광범위하게 활용될 가능성을 갖는 방법중의 하나이다. 방전을 위하여 마이크로파를 이용하고 형성된 플라즈마내에서 ECR 조건이 만족되면서 플라즈마는 효과적으로 마이크로파를 흡수하고 반응기체를 이온화시킬 수 있다[1]. RF(radio frequency, 13.56 MHz)와 방전에 의한 플라즈마의 경우 전자밀도가  $10^9$ - $10^{10}/\text{cm}^3$ 이며 이온화율은  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  그리고 전자 에너지는 1-5 eV인 반면에 ECR 방전의 경우 전자밀도는  $3 \times 10^{11}$ - $5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ , 이온화율은  $10^{-3}$ - $10^{-1}$ , 그리고 전자에너지는 12-20 eV이다[1, 2]. ECR 플라즈마를 이용하는 방법은 위에서 언급한 여러 가지 장점으로 인하여 앞으로 박막증착에 널리 활용될 것으로 기대된다.

수소가 함유된 비정질 실리콘(a-Si:H) 막은 태양전지나 electrophotographic, photoacceptor, photosensor와 thin-film transistor(TFT) 등의 응용에 탁월한 성능을 나타내고 있다[3-5]. 대개 a-Si:H막은 plasma CVD[6], reactive sputtering[7], ion plating[8]과 같은 증착법에 의하여 성막이 되었다. 이러한 방법을 이용하여 고품질의 a-Si:H막을 얻기 위해서는 기판을 200-300°C로 가열해야만 했으며 그렇기 때문에 기판을 선정하는데 있어서 높은 용융점을 갖는 기판만을 사용해 왔다. 또한 증착이 플라즈마영역 안에서 이루어 지기 때문에 불순물의 혼입 우려가 있으며 기판이 플라즈마에 의하여 손상을 입을 수 있었다[9]. ECR 플라즈마 화학증착법은 이러한 문제점을 해결할 수 있는 장점을 갖고 있어 ECR 플라즈마 화학증착법에 의한 a-Si:H막 형성에 관한 연구가 시작되었다.

Kato 등[10]이 ECR 플라즈마 화학증착법을 이용하여 200°C에서 RF 플라즈마법으로 만든 막과 비슷한 광전도도(photo-conductivity)를 갖는 a-Si:H막을 얻은 이래로 ECR 플라즈마 화학증착법을 이용하여 양질의 a-Si:H막을 얻기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다[11,

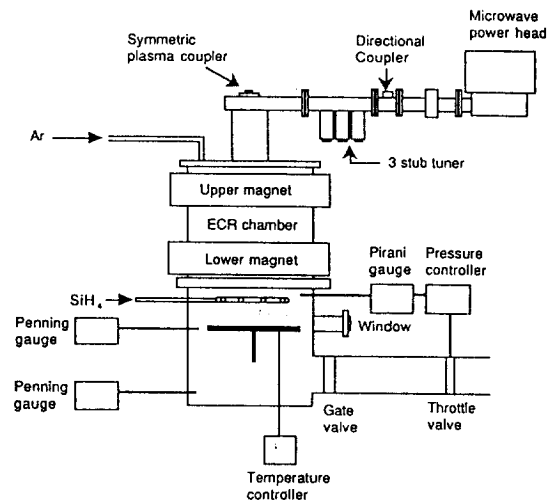


Fig. 1. Schematic diagram of the ECR plasma CVD system.

PE=Penning gauge, PI=Pirani gauge, TC=temperature controller, PC=pressure controller.

12]. a-Si:H막에 있어서 수소의 함량(hydrogen content)은 광 전도도와 같은 막의 전기적 특성을 결정짓는 인자이며 또한 미결합수(dangling bond)를 제어할 수 있다는 면에 있어서 박막의 성능을 표시하는 중요한 인자이다[13]. 막 성분중에 약 10% 정도의 수소가 함유되면 구조의 유연성이 나타나 그 결과 미결합수가 감소하여 가전자들을 제어할 수가 있다[14]. RF 플라즈마를 이용하는 경우 a-Si:H 막의 수소함량은 RF파의 세기에 대해서 극대점을 갖는 관계가 있으며 RF파의 세기를 증가하면 높은 증착속도로 막을 얻을 수는 있으나 표면의 거칠기는 나빠진다고 알려져 있다[6, 15]. ECR 플라즈마 화학증착법은 RF법에 비해서 고려해야 할 변수가 더 많은 복잡한 공정이기 때문에 공정변수와 막 특성에 관한 보다 면밀한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 증착되는 막의 증착속도와 막 성분중에서 수소이온의 함량 그리고 막의 표면상태를 기판의 온도와 마이크로파의 세기 그리고 반응기체의 농도에 따라 관찰하여 수소의 함량을 조절할 수 있는 변수와 막의 표면 특성에 영향을 주는 인자를 찾아 보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파가 마이크로파 발생기(Astex 100)로부터 직각 도파관을 통하여 상단의

ECR 용기로 주입된다. 여기에서 ECR 용기는 마이크로파의 공명관(cavity resonator) 역할을 한다. 즉 ECR 용기 주위에 설치되어 있는 전자석의 전류를 조절하여 전자기파의 주파수를 싸이클로트론(cyclotron) 회전 운동하는 전자의 회전 진동수와 일치시켜 ECR 용기내에서 전자를 공명시킨다. 전자의 회전운동이 공명되는 위치는 ECR 용기 주위에 있는 전자석 전류의 세기를 가지고 조절할 수 있으며 마이크로파는 전자기장에 수직인 방향으로 이동한다. 본 연구에서 사용한 상단 전자석의 최대전류는 180 A이며 하단 전자석은 125 A이다.

대부분의 자기 플럭스는 두 전자석 사이에 간히게 되어 증착 반응기에서의 자기 플럭스는 매우 약해진다. 본 연구의 실험조건에서 기판은 자기 플럭스가 약 200 Gauss인 지점에 위치하며 ECR 용기에서 증착 반응기 방향으로 이동하는 플라즈마와의 충돌로 분해된  $\text{SiH}_4$ 의 활성종들에 의하여 기판위에 증착이 이루어 진다.

ECR 플라즈마 화학증착법에 있어서 막을 증착시키기 위해서는 수 mTorr의 진공도를 필요로 한다. 본 연구에서는 이러한 낮은 진공도를 얻기 위하여 510 l/sec의 펌핑속도를 갖는 고진공 펌프(turbomolecular pump, Balzers TPU 510)와 두 개의 보조펌프(roots blower pump : Balzers WKP-250A와 mechanical pump : Balzers DUO-120A)를 사용하였다. 이러한 진공장치를 사용하였을 때 증착 반응기의 기본 진공도는  $1 \times 10^{-7}$  Torr 이하이었다. 증착 반응기의 압력은 조업범위가  $10^{-3}$ ~ $2 \times 10^{-3}$  Torr인 피라니 압력계(Pirani gauge : Balzers TPR 010)와 조업범위가  $10^{-10}$ ~ $10^{-3}$  Torr인 페닝 압력계(Penning gauge : Balzers IKR 020)를 사용하여 측정하였다. 트로틀 밸브(MKS 253A)와 밸브 조절기(MKS 252C)를 이용하여 반응기의 압력을 수 mTorr로 조절하여 증착을 수행하였다. 배기기체의 처리는 일본산소제품의 KS 흡착제를 사용하여 정화하였다.

## 2-2. 실험방법

플라즈마를 만들기 위하여 ECR 용기에 고순도(99.999%) Ar기체를 주입하고 a-Si:H박막을 증착하기 위하여 증착 반응기에  $\text{SiH}_4$ (100%) 기체를 주입하였다. 기판은 텍사소소재에서 구입한 {111} n-형의 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 웨이퍼의 저항은  $0.4\text{--}1.5 \Omega\cdot\text{m}$ 이었다. 기판은 RCA 방법[16]으로 세척하여 불순물과 자연 산화막을 제거하였다. 본 연구에서는 기판온도와  $\text{SiH}_4$ 의 부분압력 그리고 마이크로파의 출력을 조업변수로 설정하였으며 기판의 온도는 가열을 하지 않은 상태에서  $150^\circ\text{C}$ , 반응기의 압력은 mTorr 범위로 그리고 마이크로파의 출력은 300-600 W로 하였다. 여기에서의 마이크로파 출력은 입사파의 출력을 말하며 ECR 플라

즈마는 반사파의 출력이 입사파의 10% 이내가 되어야 형성된다. 본 연구에서는 반사파의 출력이 입사파의 10% 이내가 되어 ECR 플라즈마가 형성이 되는 시점을 증착시점으로 간주하였다.

## 2-3. 측정방법

증착된 막의 무게를 측정하기 위하여  $10^{-6}\text{g}$ 까지 측정이 가능한 저울(Sartorius R160P)을 사용하였다. 같은 시편에 대하여 5번 측정하여 평균값을 계산하였으며 증착된 막의 무게 오차범위는 5-15% 정도이었다. 시편은 4" 실리콘 웨이퍼를  $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 의 크기로 절단하여 사용하였다. 증착속도를 얻기 위해서는 대부분의 경우 두 가지의 방법을 사용하게 된다. 하나는 ellipsometer를 사용하는 광학적인 방법이고 다른 하나는 증착된 막의 무게를 측정하여 이를 두께로 환산하는 방법이다[17]. 전자의 방법은 기판과는 굴절률이 다른 박막을 형성시킬 경우에 취하는 방법이며 후자의 방법은 막을 형성하는 물질의 밀도를 정확히 알아야만 쓸 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 기판과 박막의 굴절률이 비슷하기 때문에 증착전후의 무게변화로 증착속도를 구하였다. 이 때 증착속도는 다음 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$\text{증착속도} = \frac{\Delta m \cdot \rho \cdot H}{m_s \cdot t}$$

$$[=] \frac{\text{Weight of deposited film}}{\text{Surface area of substrate} \cdot \text{Deposition time}} \quad (1)$$

또한 증착된 박막의 성분분석 및 성분의 결합상태를 분석하기 위하여 Fourier Transform Infrared Spectrometer(Mattson Galaxy Series FTIR 5000)를 사용하였으며 SEM(Akashi DS-130) 사진을 이용하여 박막의 두께와 박막의 표면을 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 증착시간과 ECR 위치의 영향

증착시간과 Ar기체의 유량에 따른 증착속도를 관찰하기 위하여 마이크로파의 세기를 300 W로 일정하게, 기판의 온도는 가열을 하지 않으며, 반응기의 압력은 조절을 하지 않은 상태에서 Ar의 유량을 변화시키면서 시간에 따라 증착된 막의 무게를 측정하였다. Fig. 2는 시간에 따른 증착속도의 변화와 Ar기체의 유량이 5 sccm이고 10분 동안 증착하였을 때의 무게이득(mass gain)에 대한 상대적인 무게이득을 나타낸 그림이다. 여기에서 무게이득이란 식 (2)와 같이 증착전 기판의 무게에 대한 증착된 막의 무게비를 나타낸다. 이렇게 무게이득을 정의한 이유는 시편의 표면적을 항상 똑같게

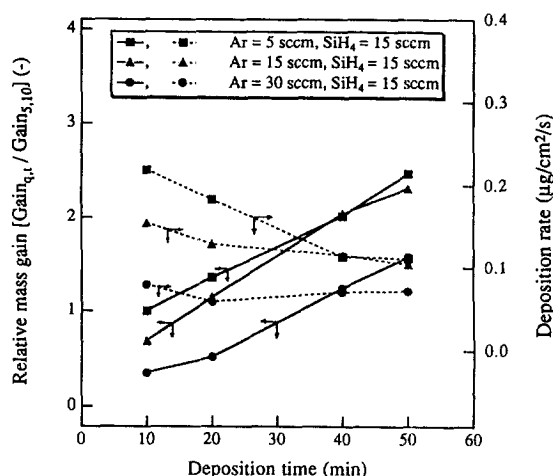


Fig. 2. Time curves for the relative mass gain of the deposited films and the deposition rate.

절단할 수가 없어 단순히 무게변화로 증착속도를 구하면 오차가 따르기 때문이다.

$$\text{Gain}_{q,t} = \frac{\Delta m}{m_s} \quad (2)$$

Ar기체의 유량이 증가함에 따라 무게이득과 증착속도가 감소하였다. 이것은 Ar기체의 유량증가는 반응기체인 SiH<sub>4</sub>를 희석시키는 효과가 있을 뿐 아니라 기체의 반응기내 체류시간을 단축시키기 때문으로 나타난 결과라고 생각한다. 증착시간이 증가하면서 증착속도가 점차 감소하여 약 40분 이후로 그 변화가 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 이렇듯 증착초기의 증착속도와 시간이 지난 후의 증착속도가 차이가 나는 것은 a-Si:H가 결정성 실리콘 기판위에 증착이 될 때의 속도와 이미 a-Si:H이 기판위에 덮여 있는 상태에서 그 위에 증착이 일어날 때의 속도가 서로 다르기 때문일 수도 있으며, 또는 반응기내의 반응기체의 농도분포가 정상상태에 다다르는데 시간이 필요하기 때문이라고 생각한다. 전자의 가능성을 검증해 보기 위하여 증착이 전혀 이루어 지지 않은 단결정 실리콘 기판위에 Si 원자가 단층(monolayer)으로 덮이는데 소요되는 시간을 계산해 보았다. Si 원자의 반지름은 1.47 Å, 밀도는 2.33 g/cm<sup>3</sup>이므로 Si 원자 한 개의 표면적은  $7.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , 무게는  $4.66 \times 10^{-23} \text{ g}$ 이며, 본 연구에서 사용한 표면적이 2.25 cm<sup>2</sup>인 기판위에 단층으로 쌓였을 때의 Si 원자의 총 무게는 0.15 μg이 된다. 실험조건에서의 증착속도는 대략 0.1 μg/cm<sup>2</sup>/s이었으므로 Si 원자가 2.25 cm<sup>2</sup>의 기판위에 단층으로 쌓이는 동안 소요되는 시간은 약 0.66

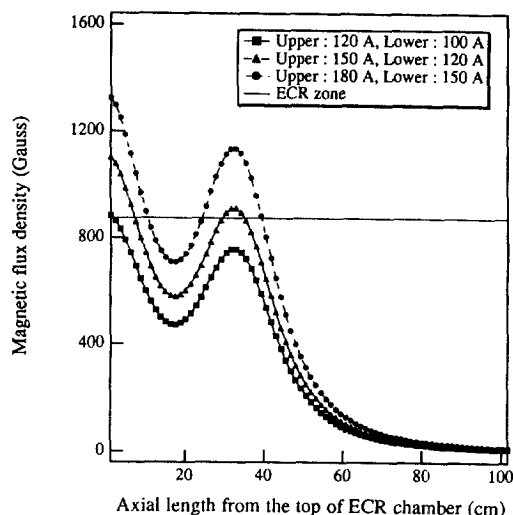


Fig. 3. Distribution of magnetic flux density and the position of the ECR zone from the top of ECR chamber.

초가 되며 30분 동안 증착이 이루어 지면 Si 원자는 약 2730층으로 기판을 덮게 된다. 증착되는 입자가 비정질인 경우가 되면 결정입자보다 한 개의 입자가 차지하는 부피가 더 크다고 하더라도 기판위에 단층으로 덮이는데 걸리는 시간은 앞에서 계산된 시간과 큰 차이가 없을 것이라고 생각한다. 이러한 논의로 미루어 증착 초반의 증착속도와 증착 후반의 증착속도가 다른 이유가 Si 기판위에 a-Si:H이 증착되는 특성과 이미 쌓여 있는 a-Si:H막 위에 a-Si:H가 증착되는 특성의 차이라고 보기는 무리라고 생각한다. 따라서 반응기체가 반응기내에서 정상상태로 다다르는데 소요되는 시간 때문에 증착속도가 시간에 따라 달라지는 것으로 생각된다. 본 실험에서의 증착속도는 두께의 증가율로서 3-5 Å/s 정도를 나타낸다. 본 연구에서는 특별한 언급이 없는 한 증착시간을 40분으로 하였다.

ECR 용기내의 자기 플럭스 밀도는 ECR 용기를 둘러싸고 있는 전자석의 전류를 조절하여 변화시킬 수 있다. 자기 플럭스 밀도(magnetic flux density)를 ECR 용기상단에서부터의 거리에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 전자석 코일이 불연속적으로 2개가 설치되어 있기 때문에 각각의 전자석에 공급되는 전류의 세기에 따라 극대점이 두 개 발생되며 중첩의 원리에 의해 ECR 지점이 각각의 전류에 따라 그림에서와 같이 한 지점에서 세 지점까지 나타나게 된다. 상단 전자석의 전류가 120 Å이고 하단 전자석의 전류가 100 Å인 경우가 ECR이 형성될 수 있는 최소의 전자석 전류가 된다. 이

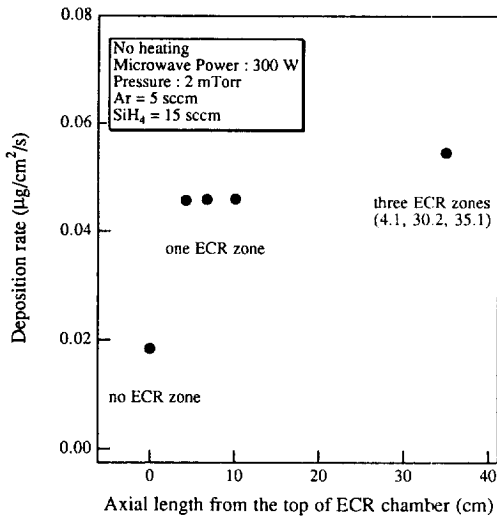


Fig. 4. Deposition rate as a function of the position of the ECR zone.

때 ECR 지점은 ECR 용기의 상단에 가까운 지점이 되었으며, 상단의 전류가 150 Å, 180 Å로 증가하면서 ECR 지점이 기판이 위치한 방향으로 이동하는 것을 알 수 있다. 또한 하단의 전류가 증가하면 중첩의 원리에 의하여 ECR 지점이 하단 전자석의 가운데 지점을 중심으로 위와 아래방향으로 나타난다. Fig. 4는 ECR 지점에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 그림이다. ECR이 형성되지 않았을 때와 형성되었을 때를 비교해 보면 전자공명(electron resonance)의 효과로 인하여 증착 속도면에서 약 2.5-3배 정도의 향상을 보였으나 일단 ECR이 형성이 되면 증착속도는 ECR 위치에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 그림에서 ECR 영역이 세 지점인 경우는 전자석의 전류를 최대로 하였을 경우인데 ECR 영역이 한 지점에서 형성된 경우와 비교해 보았을 때 증착속도가 약간 증가하였지만 전류의 증가에 비해서는 그리 큰 증가가 아니라고 생각한다. 본 연구에서는 냉각기의 용량을 고려하여 상단 전자석의 전류를 140 Å, 하단 전자석의 전류를 120 Å로 하여 연구를 수행하였다.

### 3-2. 조업변수와 수소함량과의 관계

Fig. 5에 ECR 플라즈마 화학증착법을 이용하여 형성한 a-Si:H막의 전형적인 IR 스펙트라와 관측된 봉우리에 대한 결합형태를 표시하였다. 파장이 2000  $\text{cm}^{-1}$ 과 2090  $\text{cm}^{-1}$ 인 지점은 Si-H 결합과  $(\text{SiH}_2)_n$  결합의 신축(stretching) 모드를 각각 나타내며 630  $\text{cm}^{-1}$ 인 지점은 Si-H의 굴절(bending) 모드를 나타낸다. 수소의 함량은

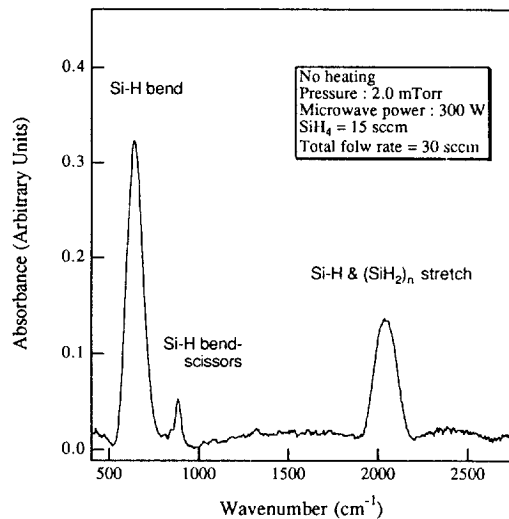


Fig. 5. Typical infrared spectrum of a-Si:H film prepared by ECR plasma CVD method at 300 W microwave power and no substrate heating.

SiH의 신축모드를 나타내는 2000  $\text{cm}^{-1}$  주변의 스펙트라를 이용하여 계산하는 방법[13]이 있으며 또한 SiH의 굴절모드 주변의 스펙트라를 이용하여 계산하는 방법[20]이 있다. a-Si:H막에 있어서 미결합수를 조절하고 구조의 유연성을 갖게 하는 수소의 결합은 SiH 결합이다[14]. SiH의 신축모드 주변에는  $(\text{SiH}_2)_n$ 의 신축모드도 함께 있기 때문에 수소함량을 계산하는데 있어서는 굴절모드 주변의 스펙트라를 이용하는 것이 더 의미가 있다고 생각한다. 수소의 함량을 계산하는 식은 모드에 관계없이 관련된 스펙트라 주변의 적분값에 비례한다[13, 21].

$$\text{Hydrogen content} \propto \frac{\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega}{\Delta m} \quad (\text{specific integrated absorbance}) \quad (3)$$

Fig. 6은 마이크로파 세기의 증가에 따른 520-700  $\text{cm}^{-1}$  (굴절모드 주변)와 1900-2200  $\text{cm}^{-1}$  (신축모드 주변)의 흡수계수를 적분한 값의 변화와 증착속도의 변화를 각각 나타낸 그림이다. 이 때 기판은 가열을 하지 않았으며 반응기의 압력은 2.0 mTorr 그리고 SiH<sub>4</sub>의 유량과 Ar의 유량은 각각 22.5 sccm과 7.5 sccm으로 유지하였다. 적분값은 수소함량과 비례관계에 있으므로 마이크로파의 세기가 증가함에 따라 수소함량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 마이크로파의 세기가 커지게 되면 Si\*, SiH\* 그리고 H\*의 양은 증가가 되지만 Si\*의 양이 증가되는 속도는 SiH\*나 H\*의 양이 증가되는 속도보다 크다[21]. 결국 마이크로파의 세기가 증가하면 SiH\*와 H\*의 농

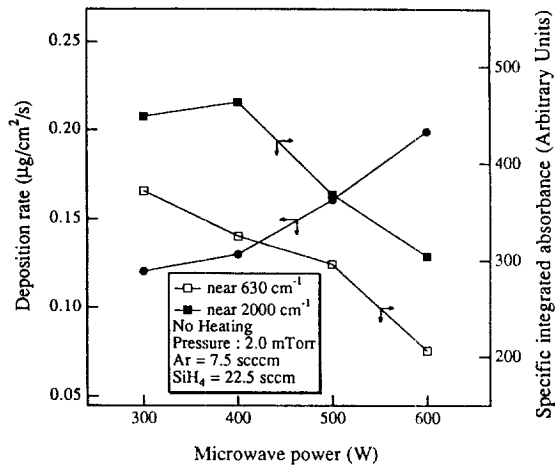


Fig. 6. Deposition rate and specific integrated absorbance as a function of microwave power.

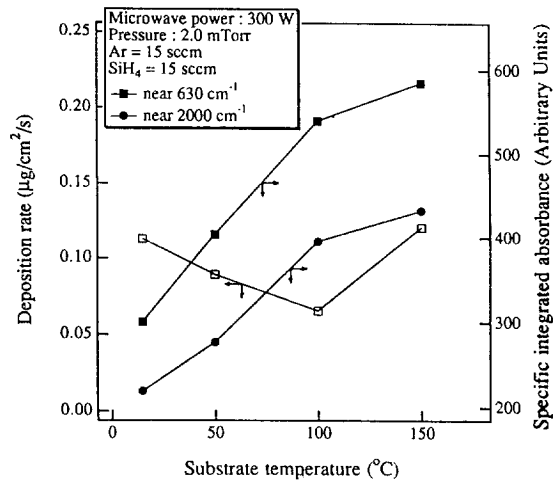


Fig. 8. Deposition rate and specific integrated absorbance as a function of substrate temperature.

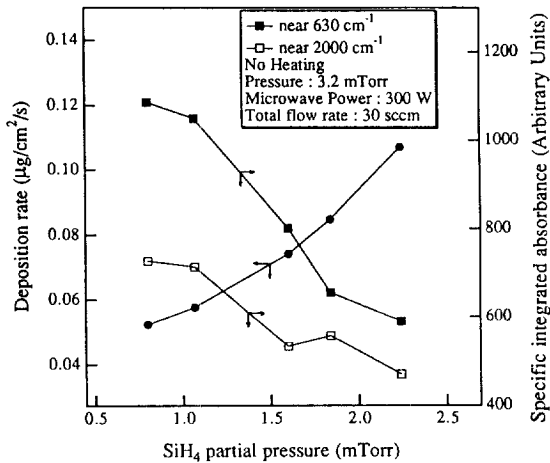


Fig. 7. Deposition rate and specific integrated absorbance as a function of  $\text{SiH}_4$  partial pressure.

도는 감소가 되고  $\text{Si}^*$ 의 농도는 증가한다고 볼 수 있기 때문에 마이크로파의 세기가 증가하면 막중에 함유되는 수소의 양은 적어지게 된다. RF 플라즈마 화학증착법에서 RF파의 세기가 커지면 a-Si:H막의 증착속도는 증가한다고 한다[6]. 마이크로파의 세기가 증가함에 따라 증착속도는 증가하였다. 이것은 마이크로파의 세기가 증가함에 따라 플라즈마에 의하여 분해된 반응기체의 활성종( $\text{SiH}_2^*$ ,  $\text{SiH}_3^*$ ,  $\text{SiH}^*$ ,  $\text{H}^*$  등)들의 생성이 촉진되기 때문으로 생각한다[22]. 이러한 결과는 RF파의 세기 증가에 대하여 막중 수소의 함량이 커지다가 다시 감소하는 RF 플라즈마 증착법[6]과는 상이한 현상을 나타내는 것이다.

Fig. 7은  $\text{SiH}_4$ 의 분압에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 그림이다. 농도의 영향을 관찰하기 위하여, 일반적으로는[20, 23] 총 유량을 일정하게 하고 주입하는 기체의 유량의 비를 다르게 하여 실험을 한다. 본 연구에서는 반응기의 전체 압력을 3.2 mTorr로 전체 유량을 30 sccm으로 일정하게 하고 Ar기체와  $\text{SiH}_4$ 의 유량을 변화시켜 실험을 수행하였다. 그림에서 보듯이  $\text{SiH}_4$ 의 부분압력이 증가함에 따라 증착속도가 점차 증가하여 반응조건내에서는  $\text{SiH}_4$ 의 농도에 대하여 1차에 가까운 반응 메커니즘을 나타낸 반면 수소의 농도는 감소하는 것을 볼 수 있다. RF 플라즈마에 의한 화학증착의 경우  $\text{SiH}_4$ 의 유량이 증가함에 따라 증착속도와 함께 막중 수소이온의 농도가 증가하는 것이 큰 문제가 되고 있는 것과는 상반되는 결과이다.

Fig. 8은 기판의 온도 증가에 따른 증착된 a-Si:H박막의 증착속도와 수소의 함량변화를 나타낸 그림이다. 증착속도는 기판의 온도가 증가함에 따라 다시 감소하다가 100 $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 증가하는 경향을 보이지만 대체적으로 기판의 온도 증가에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있다. 그러나 수소의 함량은 기판의 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. ECR 플라즈마 화학증착법에서 a-Si:H막의 증착속도가 마이크로파의 세기나  $\text{SiH}_4$ 의 농도에 따라 비례적으로 증가를 하고 기판온도에 대해서 거의 영향을 받지 않는 것은 표면반응이 율속단계가 아님을 나타내는 것이며 표면반응이 율속단계가 아니라면 ECR 플라즈마에 의하여 활성종들이 분해가 되는 충돌반응과 이러한 활성종들이 기판에 도달하는 과정인 물질전달 현상이 율속단계임을

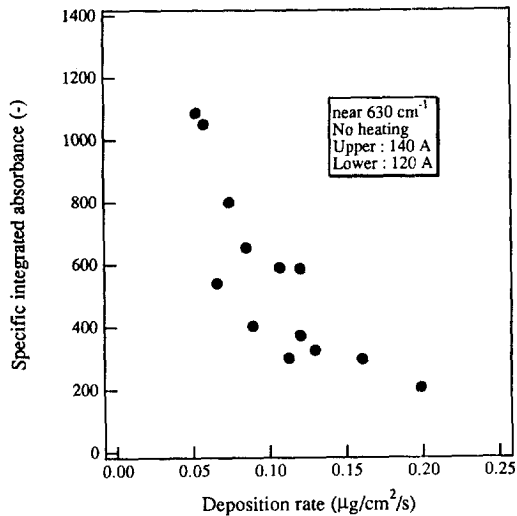


Fig. 9. Specific integrated absorbance near  $630\text{ cm}^{-1}$  as a function of deposition rate.

의미한다.

ECR 플라즈마 화학증착법에 의하여 증착된 a-Si:H 막의 경우 광 전도도는 증착속도가 증가할수록 높아진다고 알려져 있다[19, 22]. 막중에 함유되는 수소이온의 농도와 증착속도의 관계를 보다 명확히 하기 위하여 Fig. 6-8의 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 증착속도가 증가함에 따라 수소이온의 농도가 감소하였다. 일반적으로 증착속도는 생성되는 활성종의 양과 비례관계가 있으므로 증착속도가 큰 조건에서는 증착에 참여하는 활성종의 양이 많은 상태라고 생각할 수 있으며 활성종이 많아지는 조건에서는 Si 활성종의 양이 수소를 함유한 다른 활성종들보다 상대적으로 커지게 되어 막중에 수소가 함유될 확률이 감소된다고 해석할 수 있을 것이다.

일반적으로 높은 광 전도도를 갖는 양질의 비정질 실리콘 막을 얻기 위해서는 막중에 함유되는 수소의 농도를 적절하게 조절을 하여야 한다. 본 연구의 결과에 의하면 ECR 플라즈마법에 의하여 얻은 비정질 실리콘 막의 경우 막중에 함유되는 수소이온의 양은 마이크로파의 세기 증가와  $\text{SiH}_4$ 의 유량 증가에 대해서는 반비례적으로 감소하며 기판의 온도에 대해서는 비례적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 3-4. 조업변수와 막 표면과의 관계

Fig. 10은 기판온도와 마이크로파의 세기에 따라 증착된 막의 표면 상태를 보여 주는 SEM사진이다. 기판을 가열하지 않은 상태에서 증착이 이루어진 경우 막의 표면에는 작은 입자(grain)들이 고루 퍼져 있었으며

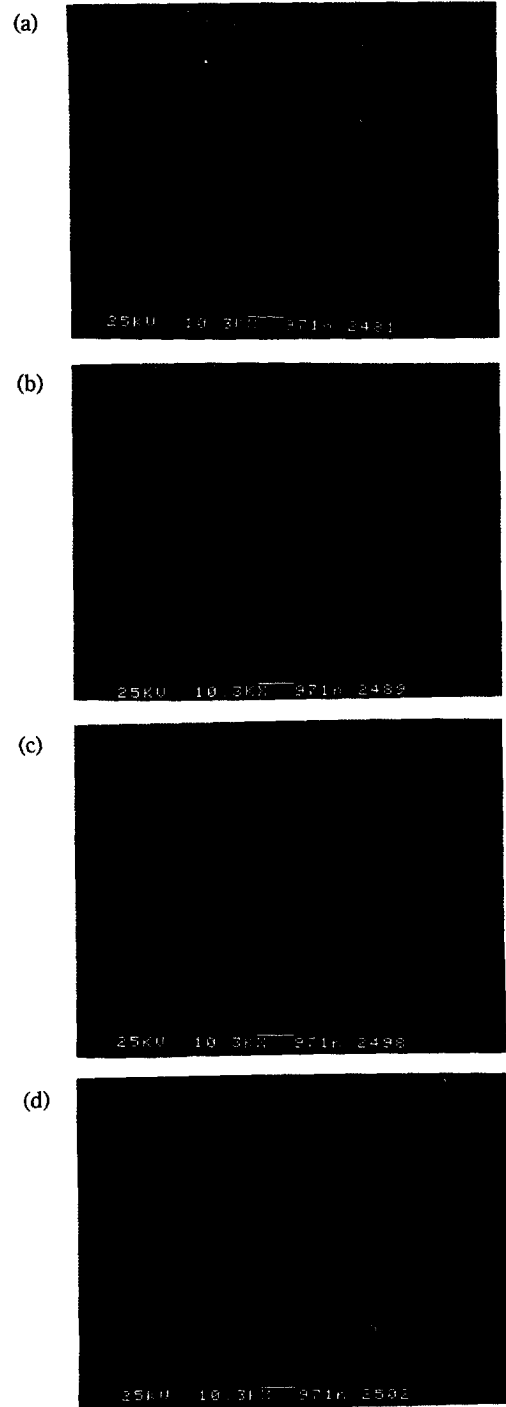


Fig. 10. SEM photographs for the a-Si:H films deposited by ECR plasma CVD method at 2.0 mTorr. The flow rates of Ar and  $\text{SiH}_4$  were 15 sccm each. (a) 300 W, on heating; (b) 300 W,  $200^\circ\text{C}$ ; (c) 400 W, no heating; (d) 400 W,  $200^\circ\text{C}$ .

온도가 증가할수록 표면의 입자들이 없어지고 표면이 매끄러워 지는 것을 볼 수 있었다. 또한 마이크로파의 세기가 증가하는 경우 기판을 가열하지 않아도 표면의 거칠기가 감소하였다. 플라즈마에 의하여 분해된 활성종들이 기판에 도달하여 흡착(물리흡착 또는 화학흡착)이 이루어 지면 흡착된 입자는 기판의 표면에서 이동을 하게 되는데 이 때 입자가 표면이동을 하는 속도는 식 (4)와 같이 표현이 된다[14]. 이 식에 따르면 기판의 온도가 높을수록 표면이동속도가 증가하게 된다. 이러한 온도 증가에 따른 표면 이동속도의 증가에 의하여 a-Si:H막의 표면 거칠기가 온도의 증가에 따라 향상되었다고 생각한다.

$$D_s = v_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT_s}\right) \quad (4)$$

RF 플라즈마법을 이용하여 a-Si:H막을 형성하는 경우 수소의 함량을 낮추고 증착속도를 높이기 위해서는 RF파의 세기를 증가시켜야 하지만 RF파의 세기를 증가시키면 막의 표면이 거칠어져서 재료로서의 가치가 떨어지게 된다. 그러나 ECR 플라즈마법의 경우 마이크로파의 세기를 증가하게 되면 증착속도가 증가될 뿐 아니라 수소의 함량이 감소되어 광 전도도가 큰 막이 형성되며 또한 표면의 거칠기도 향상된다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

ECR 플라즈마 화학증착법을 이용하여 a-Si:H막의 전기적인 특성에 있어서 가장 중요한 인자라고 생각하는 수소함량과 조업변수와의 관계를 규명하기 위한 연구를 수행하여 다음과 같은 연구 결과를 얻었다. 희석기체인 Ar의 유량이 증가함에 따라 Ar기체의 희석효과와 체류시간의 감소에 의하여 증착속도가 감소하였다. 증착속도는 ECR이 형성되는 위치와 기판의 온도에는 거의 영향을 미치지 않았으며 반응기체인 SiH<sub>4</sub>의 분압과 마이크로파의 세기가 증가함에 따라 분해되는 활성종의 증가에 의하여 증착속도가 비례적으로 증가하였다. 수소의 함량은 마이크로파의 세기가 증가할수록, 증착속도가 높을수록 감소한 반면 기판의 온도증가에 따라서는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 마이크로파의 세기와 기판의 온도가 증가함에 따라 증착된 막의 표면 거칠기가 향상되었다. 결론적으로 ECR, 플라즈마 화학증착법을 이용하여 a-Si:H막을 형성시키는 경우 마이크로파의 세기를 크게 하면 증착속도가 증가될 뿐 아니라 수소함량이 감소되며 표면의 거칠기도 향상된다는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술처의 지원(N09010)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 사용기호

$D_s$	: surface diffusion coefficient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$E_m$	: activation energy [eV]
$\text{Gain}_{q,t}$	: specific mass gain for q Ar flow rate and t deposition time [-]
H	: height of substrate [cm]
k	: Boltzmann constant [eV/K]
$m_s$	: weight of substrate [g]
$\Delta m$	: mass gain through deposition [g]
$T_s$	: substrate temperature [K]
t	: deposition time [s]
$v_0$	: frequency factor [ $\text{s}^{-1}$ ]

#### 그리스 문자

$\alpha(\omega)$	: IR absorbance at wavenumber $\omega$ [arbitrary units]
$\rho$	: density of substrate [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\omega$	: wavenumber [ $\text{cm}^{-1}$ ]

#### 참고문헌

1. Asmussen, J.: "Handbook of Plasma Processing Technology", ed. by Rossmagel, S. M., Cuomo, J. J. and Westwood, W. D., Noyes Publication, Park Ridge(New Jersey), 285(1990).
2. Matsuo, S.: "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", ed. by Schuegraft, K. K., Noyes Publication, Park Ridge(New Jersey), 147(1988).
3. Kagawa, T., Matsumoto, N. and Kumada, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 251(1982).
4. Carlson, D. E. and Wronski, C. R.: *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 671(1976).
5. Snell, A. J., Mackenzie, K. D., Spear, W. E. and LeComber, P. G.: *Appl. Phys.*, **24**, 357(1981).
6. Knights, J. C.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, Suppl. 18-1, 101(1978).
7. Tanaka, K., Nakagawa, K., Matsuda, A., Matsumura, M., Yamamoto, H., Yamasaki, S., Okushi, H. and Iijima, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, Suppl. 20-1, 267(1981).



8. Shimada, H., Mizuno, S. and Noda, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 775(1986).
9. Kitagawa, M., Mori, K., Ishihara, S., Ohno, M., Hirao, T., Toshioka, Y. and Kohiki, S.: *J. Appl. Phys.*, **53**, 3269(1983).
10. Kato, S. and Aoki, T.: *J. Non-Cryst. Solids*, **77-78**, 813(1985).
11. Yokota, K., Sugahara, T., Kinoshita, K., Tamura, S. and Katayama, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(2), 525(1993).
12. Essick, J. M., Pool, F. S. and Shing, Y. H.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(3), 521(1992).
13. Hirose, M.: "Plasma Deposited Thin Films", ed. by Mort, J. and Jansen, F., CRC Press, Boca Raton (Florida), 21(1986).
14. 이 전, 이시우 역: "CVD 핸드북", 반도체출판사, 서울, Chap. 2(1993).
15. Nishikawa, S., Kakinuma, H., Watanabe, T. and Nihei, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 639(1985).
16. Andosca, R. G., Varhue, W. J. and Adams, E.: *J. Appl. Phys.*, **72**(3), 1, 1126(1992).
17. Chopra, K. L.: "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Pub., New York, Chap. III(1969).
18. Kobayashi, K., Hayama, M., Kawamoto, S. and Miki, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(2), 202(1987).
19. Hayama, M., Kobayashi, K., Kawamoto, S., Miki, H. and Onishi, Y.: *J. Non-Cryst. Solids*, **97-98**, 273(1987).
20. Shanks, H., Fang, C. J., Lay, L., Cardona, M., Demond, F. J. and Kalbitzer, S.: *Phys. Status Solidi (B)*, **100**, 43(1980).
21. Kitagawa, M., Setsune, K., Manabe, Y. and Hirao, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(11), 2026(1988).
22. Hayama, M., Murai, H. and Kobayashi, K.: *J. Appl. Phys.*, **67**(3), 1356(1990).
23. Kitagawa, M., Ishihara, S.-I., Setsune, K., Manabe, Y. and Hirao, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(4), L231(1987).
24. Watanabe, T., Azuma, K., Nakatani, M., Suzuki, K., Somobe, T. and Shimada, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(12), 1805(1986).