

열선 CVD법에 의한 다결정 실리콘 박막증착 및 특성분석

정연식, 이정철, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준, 권성원*, 임광수*
한국에너지기술연구원 태양광연구소, 한국과학기술원*

Poly-Si Thin Films by Hot-wire Chemical Vapor Deposition Method

Y. S. Chung, J. C. Lee, S. K. Kim, K. H. Youn, J. S. Song, I. J. Park, S. W. Kwon*, K. S. Lim*
KIER Photovoltaic Research Center, KAIST*

Abstract

This paper presents the deposition characterization of polycrystalline silicon films by the HWCVD(Hot-wire Chemical Vapor Deposition) method at low substrate(300°C). The filament temperature, pressure and SiH₄ concentration were determined to be a critical parameter for the deposition of poly-Si films. Series A was deposited under the conditions of 1380°C(Tf), 100 mTorr and 2 ~ 10 % {SiH₄/(SiH₄+H₂)} for 60 min. Series B was deposited under the conditions of 1400 ~ 1450°C (Tf), 30 mTorr and 2 ~ 12 % for 60 min. The physical characteristics were measured by Raman and FTIR spectroscopy, dark and photoconductivity measurements under AM1.5 illumination.

Key Words : Poly-Si, HWCVD, low temperature

1. 서 론

다결정 실리콘(또는 $\mu\text{c-Si:H}$) 박막 태양전지 제조의 핵심기술은 저가의 기판 위에 결정특성이 우수한 다결정 실리콘 박막을 저온(600°C 이하)에서 성장시키는 것이다. 박막성장법은 일반적으로 PECVD[1], ECRCVD[2], HWCVD[3] 등의 직접 성장법과, 비정질(혹은 미세결정) Si를 레이저나 열을 이용하여 재결정화 시키는 방법[4,5]이 있다. 일반적인 방법의 경우, 성장된 박막의 결정크기가 1 μm , 증착속도 수 Å/초 이하로 낮은 큰 단점이 있다.

일반적으로 다결정 실리콘 박막 태양전지의 광흡수층 두께는 2 ~ 3 μm , 결정립의 수평방향 크기는 1 μm 이상이 요구되며, 수직방향으로는 결정입계가 없는 단일 결정성장이 요구된다. 또한 막 내부의 불순물 농도, 결합밀도, 소수 캐리어의 이동도(mobility) 및 확산거리(diffusion length) 등이 태양전지의 효율을 결정하는 핵심적인 파라미터로 알려져 있다.

본 연구에서는 다결정 실리콘 박막 태양전지 개발에 앞서 고품질의 실리콘 박막을 저가의 기판 위에 성장시키는 기술개발을 목표로 결정성장 속

도가 가장 높고, 저온에서 다결정 실리콘 박막 성장이 유리한 HWCVD를 이용하였으며, 증착조건변화에 따른 막의 물리적 특성과 전기적 특성에 관한 변화를 관찰하여 태양전지 응용가능성을 평가하였다.

2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용된 HWCVD 장치의 개략도이다. 열선 CVD 장치의 핵심 부분은 기판과 열선 그리고 가스 분배기(gas shower)이다. 열선은 0.5 mm 직경의 Ta wire를 사용하였으며, 열선의 수명 증가를 위해 가스 분배기에 일체형으로 결합하였다. 기판이 놓여 있는 heating block은 상하 운동이 가능하여 열선과 기판간 거리 조정이 가능하며, 기판 주위로 펌핑 포터를 위치시켜 증착 중 가스의 흐름을 균일하게 하여 박막의 균일도를 최대한 높일 수 있도록 제작하였다. 증착 중 열선의 온도는 반응실 측면의 view 포터를 통해 무접촉 적외선 온도측정기(optical pyrometer)를 이용하여 측정하였고, 기판의 온도는 heating block 내부의 thermocouple을 이용하여 측정하였다.

실험은 크게 두 그룹(Series A, B)으로 나누어

첫 번째 그룹(series A)은 열선온도를 1380°C로 고정, 히터온도 300°C, 압력 100 mTorr, 열선-기판 거리(dfg) 6 ~ 7 cm, 증착 시간 60분으로 고정하고 SiH₄ 농도(SiH₄/(SiH₄+H₂))를 2에서 10 %로 변화시키며 박막을 증착하였다. 두 번째 그룹(series B)은 열선 온도를 1400 ~ 1450°C로 증가, 히터온도, 열선-기판 거리는 series A와 동일, 압력 30 mTorr로 감소, SiH₄ 및 H₂ 가스의 유량은 series A의 절반, SiH₄의 농도를 2 ~ 12 %로 변화시키며 박막을 증착하였다.

유리기판 위에 증착된 무첨가 μc-Si:H 박막은 두께(a-step), 결정특성(Raman spectroscopy), 전기적 특성을 분석하였으며, c-Si 기판 위에 증착된 무첨가 μc-Si:H 박막은 FTIR(Fourier Transform InfraRed spectroscopy)분석을 위해 사용하였다.

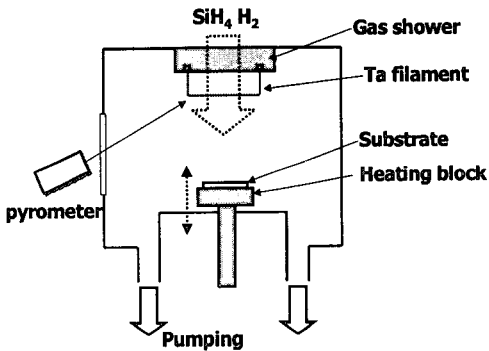


그림 1. HWCVD 장치의 개략도.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 series A, B의 SiH₄ 농도에 따른 실리콘 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 두 가지 증착조건에서 SiH₄ 농도가 2에서 12 %로 증가함에 따라 증착률이 선형적으로 증가하였으며, series A의 경우 증착률은 2 ~ 11 A/sec로 매우 높은 값을 나타낸 반면, series B의 경우에는 동일한 SiH₄ 농도에서 증착률이 0.4 ~ 5 A/sec로 A의 경우보다 낮은 값이 나타났다. HWCVD를 이용한 실리콘 박막을 증착의 경우 막의 증착률을 결정하는 실험변수는 열선온도, SiH₄ 농도(또는 SiH₄ 절대 유량), 반응압력, 열선-기판 거리, 기판온도 등을 들 수 있다. Series A의 빠른 증착률은 동일한 SiH₄ 농도에서 증착 되었으나, SiH₄의 절대유량(2배), 열선온도(B에 비해 20 ~ 70°C 높음), 반응압력의 증가 때문이다.

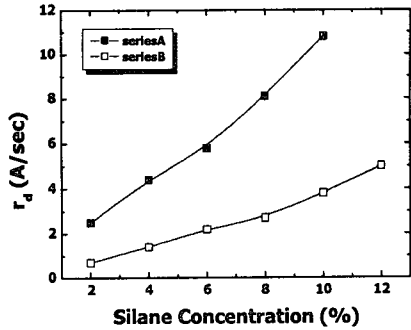
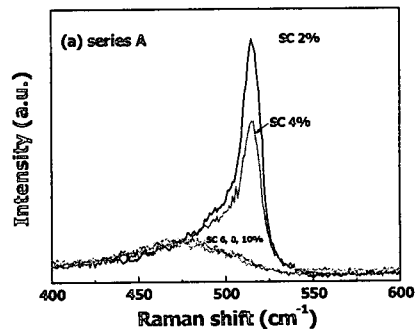


그림 2. SiH₄ 농도에 따른 실리콘 박막의 증착률 변화.

그림 3은 series A, B의 SiH₄ 농도에 따른 실리콘 박막의 Raman spectra이다. series A에서는 SiH₄ 농도 2와 4 %에서 결정성을 나타내나 4 % 이상에서는 모두 비정질이 나타났으며, series B에서는 SiH₄의 농도가 2에서 12 %로 증가하여도 모든 박막에서 결정성이 나타났다. 그림 3-39(c)는 series B 시료에 대한 파수별 Raman peak와 결정체적분율을 각각 나타낸 것이다. SiH₄ 농도 2에서 4 %로 증가하자 520cm⁻¹ 부근 peak 면적(I520)이 급격히 감소하는 반면 4 % 이상에서는 감소 폭이 현저히 줄어들었으나, 막의 결정체적분율(crystalline volume fraction)은 SiH₄ 2 ~ 10 %의 농도에서 70 ~ 80 %로 일정하며 SiH₄ 12 %에서 약 60 %의 값을 나타내었다. 이상의 결과로부터 HWCVD로 증착된 실리콘 박막의 경우 PECVD와 동일하게 박막 증착 중 SiH₄의 농도가 증가할수록 막은 결정질에서 비정질로 상변이를 일으킴을 알 수 있다. 또한, 열선온도를 높이고, SiH₄ 절대유량을 줄일 경우 동일한 SiH₄ 농도에서 높은 결정특성을 갖는 박막 증착이 가능함을 확인하였다.



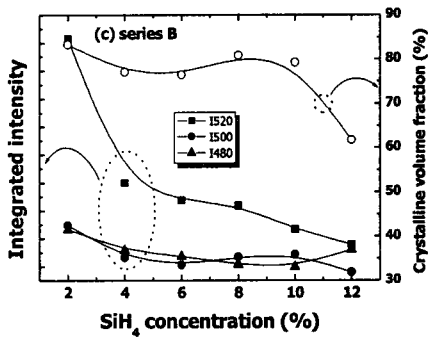
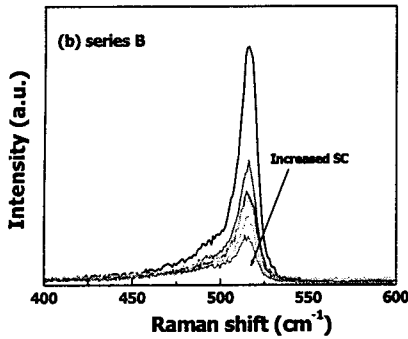


그림 3. SiH₄ 농도에 따른 막의 Raman 특성 비교; (a) series A, (b) series B, (c) series B의 결정체적분율.

그림 4는 series A, B에 대한 암 전도도(dark conductivity; σ_d), 광 전도도(photo conductivity; σ_p), 광 감응도(photo sensitivity; σ_p/σ_d)를 SiH₄ 농도에 따라 각각 나타낸 것이다. Series A의 경우 막의 암 전도도는 SiH₄ 농도가 증가할수록 급격히 감소하는 반면, B의 경우 SiH₄ 농도 2 ~ 10 %에서 일정한 암 전도도를 가지며 12 %에서 다소 감소하는 특성을 나타내고 있다. Series A의 경우 SiH₄ 농도 6 %이상에서 암 전도도가 10^{-9} S/cm로 급격히 감소하는 것은 앞서 Raman 특성에서 보았듯이 증착되는 막의 비정질 특성에 의해 기인된 것이며, series B 또한 이러한 개념으로 해석할 수 있는데, 조사된 SiH₄ 농도(2 ~ 12 %)에서 증착된 막은 모두 60 % 이상의 결정체적분율을 나타내었으며, 이로 인해 막의 암 전도도는 SiH₄ 농도에 관계없이 일정하게 높은 값을 가짐을 확인할 수 있다. 암 전도도와 광 전도도의 비로 표현되는 광 감응도는 그림 4(c)에 나타내었듯이 series A 시료의 경우 SiH₄ 농도가 증가할수록 선형적으로 증가하

는 반면, series B의 경우 약 5×10^1 의 값을 가지며(SC : 2 ~ 10 %), SC 12 %에서 1×10^3 으로 증가하였다.

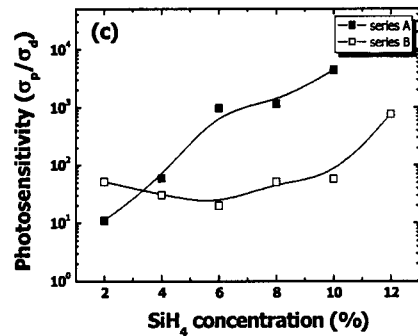
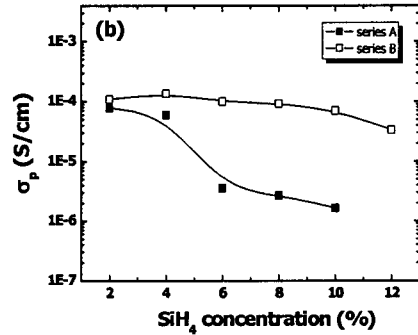
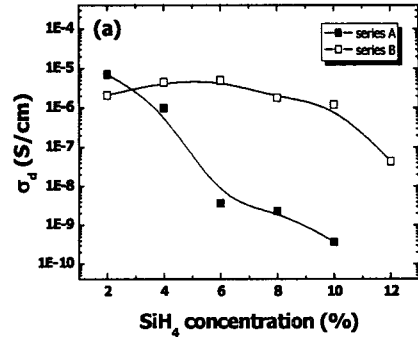


그림 4. SiH₄ 농도에 따른 실리콘 박막의 암 전도도(σ_d), 광 전도도(σ_p), 광 감응(σ_p/σ_d)변화.

그림 5는 SiH₄ 농도에 따른 실리콘 박막의 FTIR 투과도를 series A, B에 대해 각각 나타낸 것이다. Series A의 경우 SiH₄ 농도 2와 4 %에서 증착된 실리콘 박막의 IR 흡수가 2090 nm의 파장에서만 나타나며, SiH₄ 농도가 4 %이상 증가할 경우 2090 nm 부근의 Si-H_x 결합과 함께 2000 nm

부근의 Si-H 결합이 점점 더 많아짐을 확인할 수 있다. 일반적으로 2090 nm의 Si-H_x 결합은 μ c-Si:H 박막의 결정경계면에서 주로 관찰되는 결합구조이며 막 내부에서 결합으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 series A의 경우 SiH₄ 농도가 증가할수록 Si-H 결합구조가 많아지고 있는데 이는 앞서 살펴보았듯이 SiH₄ 농도 증가에 따른 막의 상전이와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. series B는 SiH₄ 농도와 상관없이 2090 nm 부근의 Si-H_x 결합이 dominant하게 존재함을 알 수 있는데, 이는 앞서 Raman 특성에서 살펴보았듯이 증착된 모든 박막의 결정체적분율이 60 % 이상인 것과 잘 일치하고 있다.

가변함으로써 다양한 결정특성, 전기적 특성을 갖는 박막 증착이 가능하며, 향후 태양전지 제조에 폭넓게 응용될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] T. Kaneko et al, Appl. Phys. Lett. 64(14), p. 1865.
- [2] K. Erickson et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 507, p. 987, 1998.
- [3] M. Heintz et al, J. Appl. Phys. 79(5), p.2699.
- [4] T. Matsuyama et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29, No. 12, p. 2690, 1990
- [5] T. Ishihara et al, Appl. Phys. Lett. Vol. 63, p. 3604

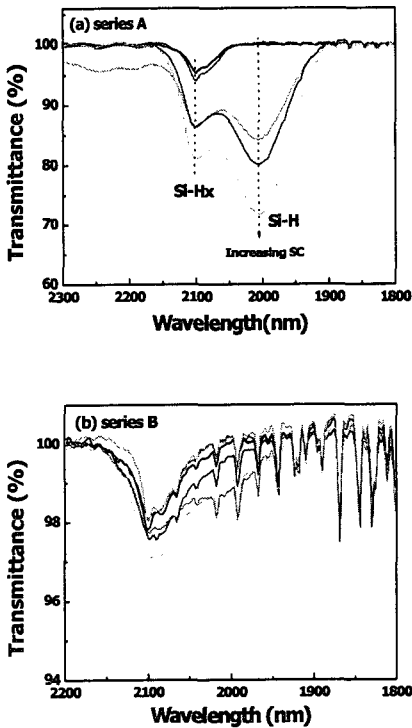


그림 5. SiH₄ 농도에 따른 실리콘 박막의 FTIR 특성.

4. 결론

본 연구에서는 HWCVD를 이용하여 poly-Si 박막을 증착하고 실험변수에 따른 단위박막의 전기적, 구조적 특성 및 결합구조를 각각 분석하였다. 그 결과, HWCVD로 intrinsic poly-Si:H 박막 증착시 열선의 온도, 반응압력, SiH₄ 유량 및 농도를