

## 박막 실리콘 결정화를 이용한 태양 전지

김 준동<sup>1</sup>, 윤 여환<sup>1</sup>, 이 응숙<sup>1</sup>, 한 창수<sup>1</sup>, Wayne A. Anderson<sup>2</sup>

<sup>1</sup>나노공정 장비 연구 센터, 한국기계연구원

대전 유성구 장동 171

<sup>2</sup>전기공학과, 뉴욕주립 버팔로 대학교

### Metal-induced Grown Thin Crystalline Si films for Solar Cells

Joondong Kim, Yeo-Hwan Yoon, Eung-Sug Lee, Chang-Soo Han, Wayne A. Anderson

<sup>2</sup>Nano-Mechanical Systems Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials

171 Jang, Yuseong

Daejeon 305-343, Korea

<sup>2</sup>Electrical Engineering, University at Buffalo, State University of New York

Bonner Hall, Buffalo, NY 14260, US

**Abstract** - 금속 촉매 성장 (Metal-induced growth) 를 이용하여, 마이크로 사이즈의 결정질 (Microcrystalline) 박막 실리콘 (Silicon, Si) 을 성장하였다. 금속 촉매로서는 코발트, 니켈, 코발트/니켈 복합물질 (Co, Ni, or Co/Ni) 이 사용되었으며, 실리콘과 반응하여 실리사이드 (Silicide) 층을 형성한다. 이러한 실리사이드 층은 실리콘과 격자 거리가 유사하여 (Little lattice mismatch), 그 위에 실리콘 박막을 성장하기 위한 모체 (Template) 가 된다. XRD (X-ray diffraction) 분석을 통하여, 실리사이드 (CoSi<sub>2</sub> or NiSi<sub>2</sub>) 의 형성과 성장된 박막 실리콘의 결정성을 연구하였다. 이러한 박막을 이용하여, 쇼트키 태양전지 (Schottky Solar cell) 에 응용하였다. 코발트/니켈 복합물질을 이용하였을 경우에 10.6 mA/cm<sup>2</sup> 단락전류를 얻었으며, 이는 코발트만을 이용한 경우보다 10 배만큼 증가하였다. 이러한 실리사이드를 매개로한 박막 실리콘의 성장은 공정상에서의 열부담 (Thermal budget) 을 줄일 수 있으며, 대면적 응용에 큰 가능성을 가지고 있다.

## 1. 서 론

실리사이드 (Silicide) 저 저항의 특성과 병용의 장점으로 실리콘 기술에서 (Silicon technology) 접합 물질로 널리 사용 되어왔으며, 최근에 와서는 그러한 장점을 이용한 실리사이드 나노와이어에의 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-8]. 이러한 실리사이드 나노와이어는 나노사이즈 접합기술, 발광 소자, 그리고 나노소자를 이용한 현미경 탐침 (Nanoscale probing) 기술에 큰 진보를 가져올 것으로 예측되고 있다.

더욱이, 실리사이드는 실리콘 박막 (Si film)을 결정화 하는데 큰 장점이 있으며 공정온도를 획기적으로 낮출 수 있으므로, 박막 트랜지스터 (Thin film transistor, TFT) [9,10] 제작에 사용되고 있다. 금속촉매 결정화 (Metal-induced crystallization, MIC) 방법은 공정온도가 500 - 600 °C 로서, 전통적인 고체상의 결정화 (Solid Phase crystallization, SPC) 의 1000 °C 보다 열부담 (Thermal budget) 을 훨씬 줄일 수 있다. 또한 고체상 적층방식 (Solid phase epitaxy, SPE) 방식은 단결정 기판 (Single crystal substrate) 위에 적층을 만들 수 있는 방법으로 알려져 있다.

이 논문에서는 금속 매개 실리콘 결정질 성장 (Metal-induced growth, MIG) 방법에 대해서 기술하였다. 이 MIG 방식은 [11] SPC 와 SPE 의 장점을 취한 것으로서, 실리콘의 결정화와 박막 (Thin film) 성장을 동시에 할 수 있다. 또한 금속을 이용하여 공정온도를 낮출 수 있으므로 기술의 실제 활용에서 다른 구조물에 손상을 줄 위험을 크게 낮출 수 있다. 증착된 금속 촉매 ((Ni, Co, or Co/Ni) 는 스퍼터링 (Sputtering) 된 실리콘과 작용하여, 실리사이드 층을 먼저 형성한다. 실리사이드와 실리콘은 작은 격자 차이 (Little lattice mismatch) 를 가지고 있는데, 코발트 실리사이드 (CoSi<sub>2</sub>) 의 경우 1.23 % 이며, 니켈 실리사이드 (NiSi<sub>2</sub>) 의 경우에는 0.4 % 이다. 연속적인 실리콘의 공급으로 실리콘이 적층되는데, 이 과정에서 실리콘은 실리사이드 층위에서 결정성을 가지며 성장하게 된다.

## 2. 본 론

### 2.1 MIG 실리콘 박막 성장 및 분석 방법 개요

PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition)을 이용

하여 150 - 200 nm 두께의 실리카 (Silica, SiO<sub>2</sub>) 층을 형성하였는데, 이는 실리콘 기판으로의 금속 촉매의 확산을 방지하는 역할을 한다. 촉매는 코발트, 니켈, 코발트/니켈 복합 물질 ((Ni, Co, or Co/Ni) 을 사용하였으며, 공통적으로 30 nm 의 두께를 갖도록 열증착 방식 (Thermal evaporation) 을 통하여 형성되었다. 실리콘의 공급은 DC 스퍼터링 시스템을 통하여 이루어 졌으며, 이때의 조건은 2.12 - 8.5 W/cm<sup>2</sup> 의 파워밀도 (Power density) 이며, 공정 온도는 600 - 620 °C 이다. MIG 방식을 통하여 결정질로 성장된 박막의 두께는 2 - 3 μm 이며, 전자현미경 (Field emission scanning electron microscope, FESEM, Hitachi S-9000) 를 통하여 관찰하였다. 원자력 현미경 (Atomic force microscope, AFM Qscope-250) 을 통하여 각각의 금속촉매에 의해 성장된 표면 변화를 측정하였으며, 엑스레이 회절 (X-ray diffraction) 을 통하여 각 촉매에 의하여 성장된 실리콘 박막의 결정성을 분석하였다.

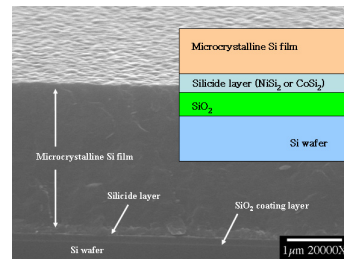


그림 1. SEM 단면적 사진-2.5 μm 두께의 박막 실리콘이 실리사이드층 위에 성장되었다. 160 nm 의 SiO<sub>2</sub> 층은 실리콘 기판으로의 금속 확산을 방지한다.

### 2.2 MIG 실리콘 박막의 표면 분석

그림 1에서 보이는 것은 실리사이드 층위에 성장된 실리콘 박막의 단면 현미경사진이다. 실리콘 필름 (Film) 의 두께는 2.5 μm 이며, 세 가지 다른 종류의 금속촉매 (Ni, Co, Co/Ni) 에 의하여 성장된 표면의 변화를 AFM 으로 관측한 것으로 공통적으로 5 μm 의 범위를 스캔 하였고, 그림 2 에 나타나 있다. 니켈을 이용한 경우 그림 2 (a) 의 경우 큰 결정 사이즈 (Grain size) 를 형성하였으며, 평균 크기는 740 nm 이며, 코발트의 경우 (b) 는 상대적으로 작은 70 - 200 nm 의 크기를 갖는다. Co/Ni 복합물을 사용하였을 경우의 (c) 결정크기는 300 - 700 nm 로서 Co 를 단독으로 사용하였을 때 보다 크게 향상 되었는데, Ni과 Co 물질에 대한 복합사용이 결정 크기를 향상시킨 것으로 판단되며, 균일한 결정 크기를 형성하는 데 기여한 것으로 생각된다. 각각의 결정 크기의 표준 편차는 Ni 의 경우 34.4 %, Co 의 경우 53.5 %, 그리고 Co/Ni 복합물의 경우 43.4 % 로 조사되었다.

실리콘 박막의 결정성장에 대해서는 XRD 를 통하여 연구하였으며, 그림 2 (d), (e), (f) 에서 각각 Ni, Co, Co/Ni 의 경우를 보이고 있다. 실리콘 박막의 결정성은 사용된 금속 실리사이드 (CoSi<sub>2</sub> or NiSi<sub>2</sub>)에 측

견 성장 (Shouldering growth)를 보였으며, (111), (220), (311) 성장 방향이 관찰되었다. 이는 유사 결정 성장 (Heteroepitaxy) 를 보이는 것으로, 실리사이드위에서 실리콘 층이 그 실리사이드의 구조와 유사하게 결정형을 이루며 성장하는 것을 보여주는 것이다.

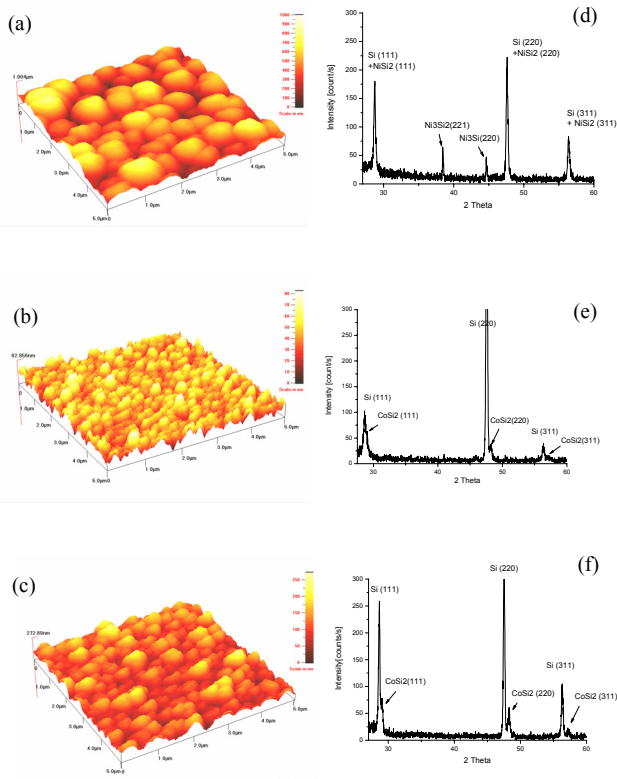


그림 2. 성장된 실리콘 박막에 대한 AFM 관찰 및 X-ray 스펙트럼 분석 - Ni 매개:(a) 와 (d), Co 매개:(b) 와 (e), Co/Ni 매개:(c) 와 (f);

## 2.2 쇼트키 태양 전지 (Schottky solar cells) 제작 및 특성 분석

우수한 결정질로 성장된 MIG 실리콘 박막은 태양 전지 (Photodiode) 로의 응용이 가능한데, 10 nm 의 Au 을 Schottky 금속층으로 도포 (Coating) 하여 형성할 수 있다. 그 구조는 그림 3 에서 보이는 것과 같이 Au/mc-Si film/metal silicide 의 연속층으로 이루어져 있으며, 실리사이드는 저 저항 특성이 있으므로 그 자체로 후미 집합층으로 이용될 수 있다. 기준 태양광 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 을 통하여 전기 특성을 구하였으며, Ni 의 경우 Schottky 접합의 형성이 완전히 이루어 지지 않아 Ohmic 특성을 보이고 있는데, 이는 Ni 성분이 실리콘 박막에 확산으로 박막 실리콘이 Ni 로 오염되었기 (Contaminated) 때문이다. Co 의 경우는 안정적인 Schottky 특성을 제공하지만, 결정 크기가 작기 때문에, 우수한 전기 특성을 보이지는 못하였다. Co/Ni 의 경우가 가장 성능이 우수 하였는데, 10.6 mA/cm<sup>2</sup> 의 단락전류 (Short circuit current, J<sub>sc</sub>) 및 183 mV 의 개방전압 (Open circuit voltage, V<sub>oc</sub>) 의 특성을 보였다.

## 3. 결 론

금속 촉매를 매개로 하여 마이크로 사이즈 결정질의 실리콘 박막 (Metal-induced microcrystalline thin film silicon) 을 성장시켰다. 세 가지 종류의 금속 (Ni, Co, Co/Ni) 을 사용하였다. 고체상의 실리콘을 이용하여 금속층과 반응하면, 그에 해당하는 실리사이드 (CoSi<sub>2</sub> or NiSi<sub>2</sub>)이 먼저 형성되고, 그 위에 실리콘 층이 측면 성장 (Shouldering growth) 하는 것을 확인할 수 있었다. 두께가 2 - 3 μm 로 성장된 MIG 실리콘 박막은 쇼트키 태양 전지 (Schottky solar cells) 로 응용되었는데, Ni 의 경우 큰 결정 사이즈를 제공하지만, Ni 오염의 문제가 있었고, Co 의 경우는 안정적인 쇼트키 접합을 이루지만, 결정의 크기가 작았다. Co 와 Ni 을 복합하여 사용한 경우는 각 경우의 장점만을 취하여, 개선된 결정질 크기와 안정적인 쇼트키 접합을 얻을 수 있으며, 단락 전류에서 Co 단독 사용의 경우보다 10 배 이상 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 실리사이드를 매개로한 (MIG) 박막 실리콘 성장 기법은 공정상에서의 열부담 (Thermal budget) 을 줄일 수 있으며, 대면적 응용에 큰 가능성을 가지고 있다.

저자들은 본 연구에 대한 다음과 같은 재정 지원에 감사드립니다. National Science Foundation (NSF, US, ECS-0324893) and Ministry of Science and Technology (MOST, Korea, 21C frontier program).

## [참 고 문 헌]

- [1] L. Dong, J. Bush, V. Chirayos, R. Solanki, J. Jiao, Y. Ono, J. F. Conley, Jr., and B. D. Ulrich, Nano letters **5**, 2112 (2005).
- [2] Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu, and C. M. Lieber, Nature **430**, 61 (2004).
- [3] K. S. Lee, Y. H. Mo, K. S. Nahm, H. W. Shim, E. K. Suh, J. R. Kim, and J. J. Kim, Chem. Phys. Lett. **384**, 215 (2004).
- [4] C. A. Decker, R. Solanki, J. L. Freeouf, J. R. Carruthers, and D. R. Evans, Appl. Phys. Lett. **84**, 1389 (2004).
- [5] J. Kim and W. A. Anderson, Thin Solid Films **483**, 60 (2005).
- [6] J. Kim, W. A. Anderson, Y. -J Song, and G. Kim, Appl. Phys. Lett. **86**, 253101 (2005).
- [7] J. Kim and W.A. Anderson, Nano letters **6**, 1356 (2006).
- [8] J. Kim, J. -U. Bae, W. A. Anderson, H. - M. Kim, and K. - B. Kim, J. Mater. Res. **21**, 2936 (2006).
- [9] Y. -G. Yoon, M. -S. Kim, G. - B. Kim, and S. -K. Joo, IEEE Electron Device Lett. **24**, 649 (2003).
- [10] M. -S. Kim, J. -S. Lee, Y. -S. Kim, and S. -K. Kim, and S. -K. Joo. Electrochem. Solid-State Lett. **9**, G56-G58 (2006).
- [11] J. Kim and W. A. Anderson, Appl. Surf. Sci. **253**, 3053 (2007).

그림 3. 기준 태양광에서의 전기 특성 - Ni 의 경우 선형의 결과를 보였으며, Co 의 경우에는 안정적인 Schottky 특성을 보인다. Co/Ni 의 경우 단락 전류에서 큰 증가를 가져온다.

