

Hot Wire CVD를 이용한 다결정 Si 박막의 고속 저온 증착

이정철, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준
한국에너지기술연구원, 태양광발전연구원

Fast and Low Temperature Deposition of Polycrystalline Silicon Films by Ho

Jeong Chul Lee, Ki Whan Kang, Seok Ki Kim, Kyung Hoon Yoon, Jinsoo Song and I Ju Photovoltaic Research Team, Korea Institute of Energy Research

Abstract - Polycrystalline silicon(poly-Si) films are deposited on low temperature glass substrate by Hot-Wire CVD(HWCVD). The structural properties of the poly-Si films are strongly dependent on the wire temperature(T_w). The films deposited at high T_w of 2000°C have superior crystalline properties; average lateral grain sizes are larger than 1 μ m and there are no vertical grain boundaries. The surface of the high T_w samples are naturally textured like pyramid shape. These large grain size and textured surface are believed to give high current density when applied to solar cells. However, the poly-si films are structurally porous and contains high defect density, by which high concentration of C and O resulted within the films by air-penetration after removed from chamber.

1. 서 론

태양전지나 디스플레이 산업에서 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)의 대체물질로 미세결정 실리콘(μ c-Si:H) 또는 다결정 실리콘(Poly-Si) 박막 증착에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다결정 실리콘 박막은 비정질 실리콘에 비해 캐리어 이동도가 매우 높아 태양전지나 액정 표시기용 박막 트랜지스터 등의 소자응용에 매우 유리하다. 또한 다결정 실리콘 박막을 사용한 태양전지는 기존의 비정질 실리콘 태양전지에 비해 변환효율이 높으며, 광 열화현상(Staebler-Wronski effect)이 없어 차세대 저가 고효율 태양전지로 주목받고 있다.

태양전지나 TFT(Thin film transistor) LCD와 같은 소자응용을 위해서는 낮은 기판온도(600°C 이하)에서 고품질의 실리콘 박막증착이 요구되므로, 기존의 높은 기판온도에서의 증착방법(1-2)은 응용이 제한되고 있으며, 새로운 방법의 개발이 시급한 실정이다.

열선 CVD는 1979년 H. Wiesemann[3]에 의해 최초로 비정질 실리콘 박막 증착용으로 시도된 후, 태양전지와 TFT 분야에서 고품질의 비정질 및 다결정 실리콘 박막 증착용으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 열선 CVD에서는 SiH_4 및 H_2 와 같은 반응가스가 반응실 안으로 주입되면 고온(1500 ~ 2000°C)으로 가열된 열선에 물리적으로 흡착되고, 열 에너지에 의해 SiH_3 , Si, H 등으로 분해된다. 이렇게 열 분해(thermal decomposition)된 가스는 열선의 높은 온도에 의해 다시 열선으로부터 증발(evaporation)되며, 증발된 가스 분자의 일부는 기판에 퇴적하여 실리콘 박막을 형성하고 나머지는

주위의 가스와 기상반응(gas phase reaction)을 일으킨다. 열선 CVD법은 기존의 글로우 방전 CVD(glow discharge CVD)법과는 달리 가스 분해를 위해 열 에너지만을 사용하므로 플라즈마에 의한 막의 손상문제가 전혀 없으며, 장치가 간단하고 확장이 용이한 것이 장점이다. 또한 열선의 확장만으로 박막의 대면적화가 가능하며, 기존의 글로우 방전법에 비해 막의 성장속도가 매우 높아 소자 제조에 응용될 경우 생산성 향상에 따른 가격 저감의 장점을 가지고 있다. 그러나 열선 CVD가 가지는 이러한 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있음에도 불구하고, 대부분의 증착된 박막은 결정의 크기가 수십 nm 정도의 미세결정(microcrystalline)인 것으로 보고되고 있어, 결정립이 큰 다결정 실리콘 박막 증착에 관한 연구가 시급한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 열선 CVD를 이용해 유리 기판 위에 실리콘 박막을 저온 증착하고 결정특성 변화를 분석하였다. 또한 막 내부에 존재하는 불순물의 농도 및 오염원인에 대해 분석하고 태양전지 등과 같은 소자응용 가능성에 대해 조사하였다.

2. 결과 및 고찰

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 열선 CVD장치[4]는 크게 시료삽입을 위한 보조반응실과 막의 증착을 위한 주 반응실로 구성되어 있다. 가스의 분해를 위해 사용된 열선은 두께가 0.5mm인 고순도 텅스텐 선을 사용하였으며, 열선 지지대로는 고순도 동(Cu)을 사용하였다. 텅스텐 열선의 온도는 비접촉 온도센서(optical pyrometer, TR630, Minolta)를 사용해 주 반응실 상부를 통해 측정하였다.

기판으로는 유리(Corning 7059)와 <100> 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 막의 증착에 앞서 먼저 보조 반응실을 통해 시료를 주 반응실로 주입한 다음 10^{-4} Torr까지 진공배기 하였다. 다음으로 텅스텐 열선의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 열선온도를 2000°C 이상으로 가열한 채 10분간 예열(pre-heating) 하였다. 이때 기판위로 불순물이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 기판에 근접한 shutter를 이용하였다. 실험에 사용된 가스는 SiH_4 (순도 99.999%)과 H_2 가스이며 유량조절기(MFC)를 통해 반응실 내부로 주입시키고, 반응실 내부의 압력은 자동 압력조절장치를 사용해 원하는 값으로 조정하였다.

증착된 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor 2000)를 이용해 측정하였다. 막의 결정구조를 관찰하기 위해 Raman 분광특성과 X-선 회절 분석($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5404\text{\AA}$)을 이용하였다. 막의 암전도도(α_d)와 광전도도(α_p)는 간격 0.3mm 인 Au co-planar 전극을 형성시켜 측정하였으며,

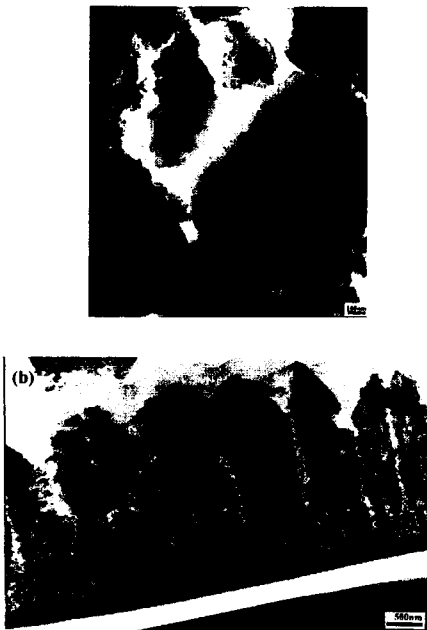
광전도도의 경우 인공태양(solar simulator)으로 AM 1.5, 100mW/cm²의 빛을 조사하여 측정하였다. 막 내부로 유입된 수소의 결합구조를 알아보기 위해 IR 측정을 하였다.

2.2 박막의 결정특성

(그림 1)은 <표 1>의 조건에서 증착된 다결정 실리콘 박막의 TEM 표면 및 단면 사진을 각각 나타낸 것이다. TEM 표면사진으로부터 증착된 막은 다양한 결정립의 크기를 가지는 결정으로 구성되어 있으며, 최대 결정립의 크기는 약 1.5 μ m임을 알 수 있다. 또한 그림 (b)의 단면사진에서 보여지듯이, 유리기판에서부터 막의 응집(nucleation)이 이루어져, 막의 표면으로 갈수록 결정립의 크기가 증가하고 있으며, 기판에서 표면까지 결정경계(grain boundary)없이 단일 결정으로 성장되어 있으며, 표면이 자연적인 텍스처 구조(피라미드 모양)를 가지고 있어 태양전지에 응용될 경우 높은 광전류를 생성할 것으로 분석된다.

<표 1> poly-si 박막의 증착조건

Filament temperature(T _w)	2000℃
SiH ₄ /H ₂ (sccm)	2/50
Substrate temperature(T _s)	450 ~ 500℃
Wire to glass distance(d _{wg})	2cm

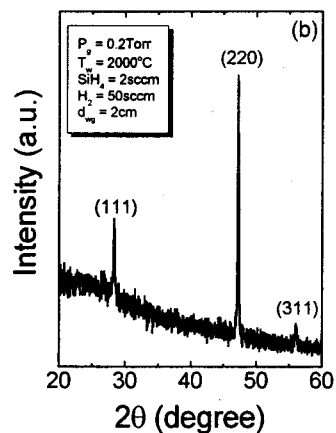
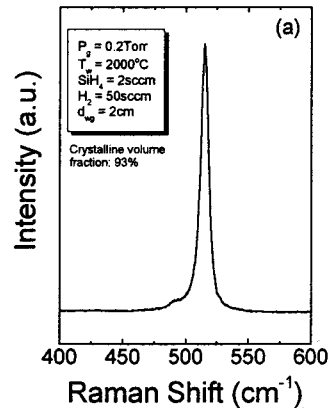


(그림 1) 열선 CVD로 증착된 poly-Si 박막의 TEM 표면 및 단면사진.

(그림 2) (a)는 앞서 언급한 조건에서 증착된 실리콘 박막의 Raman 스펙트라를 나타낸 것이다. 일반적으로 미세결정(microcrystalline) 실리콘 박막의

경우 막내부에 존재하는 비정질 상에 의해 Raman 스펙트럼의 비대칭성 매우 큰 반면, 본 연구에서 증착된 다결정 실리콘의 경우 이러한 비대칭 특성이 매우 작으며, 결정질 실리콘에 의한 520cm⁻¹ 부근의 Raman peak을 관찰할 수 있다. 또한 I_c/(I_c+I_a)로부터 얻어진 결정체적분율(crystalline volume fraction: f_c) 또한 90%의 높은 값을 가지고 있어, 매우 우수한 결정특성을 나타내었다. (그림 2) (b)는 다결정 실리콘 막의 x-선 회절특성을 나타낸 것이다. (111), (200), (311)의 회절 peak을 관찰할 수 있으며, 막이 (220)방향으로 우선 배향되어 있음을 확인할 수 있다.

이상의 결과로부터 열선 CVD를 이용하여 저온의 기판온도(500℃ 이하)에서 성장된 실리콘 박막은 평균 결정립의 크기가 1 μ m 이상이며 결정체적분율이 90% 이상으로서 매우 우수한 결정특성을 가짐을 알 수 있었다. 또한 표면이 texture 구조를 가지고 있고, 수직방향으로 뚜렷한 결정경계가 없어 태양전지에 응용되었을 경우 높은 광전류를 생성할 것으로 기대된다.



(그림 2) 열선 CVD로 증착된 poly-Si 박막의 (a) Raman 스펙트럼, (b) x-선 회절특성

2.3. 박막내부의 불순물 오염

실리콘 박막을 태양전지를 비롯한 기타 소자에 응용하는데 있어 박막 내부의 불순물은 소자의 동작을

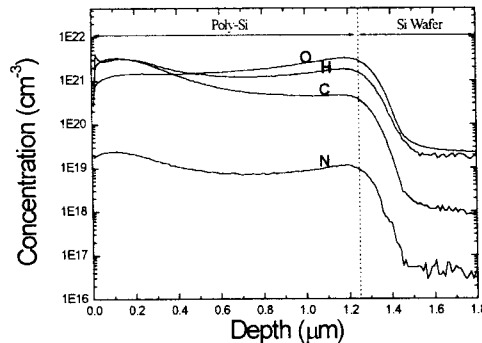
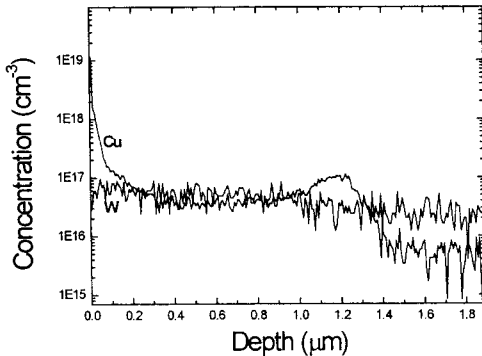
결정하는 중요한 파라미터중의 하나이다. 특히, 열선 CVD의 경우 텅스텐과 같은 열선을 1500°C 이상의 고온으로 유지시킨 체 박막을 증착하므로, 열선으로 사용된 금속 불순물의 막내 함유량을 최소화하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 열선으로 텅스텐 선을 사용하였고, 이전의 연구결과에서 열선온도가 1800°C일 경우 막 내부의 텅스텐 함유량은 소자가 요구하는 범위내의 값을 가지는 것으로 조사되었다 [5]. 또한 [그림 3] (a)에 나타내었듯이, 2000°C의 열선온도에서 증착된 실리콘 박막의 텅스텐 함유량은 $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 으로서 1800°C에서 증착된 막의 텅스텐 함유량과 유사한 값을 가지는 것으로 조사되었고, 소자의 동작에는 큰 영향이 없을 것으로 분석된다. 반면, 박막의 표면에서 Cu의 농도가 매우 높게 나타남을 알 수 있는데, 이는 열선의 지지대로 사용된 Cu 전극으로부터의 오염에 의한 것으로 분석된다. [그림 3] (b)는 열선온도 2000°C에서 증착된 실리콘 막의 깊이에 따른 O, H, C, N 분포를 나타낸 것이다. O와 C의 농도가 10^{21}cm^{-3} 이상으로 매우 높은 분포를 나타내고 있으며, 소자에 응용될 경우 치명적인 영향을 줄 것으로 분석된다. 일반적으로 CVD법으로 증착된 실리콘 박막내부에 존재하는 O와 C의 오염원[6,7]은 크게 반응실 내부의 외벽이나 사용된 반응가스에 함유된 O, C에 의한 오염과 증착후 대기중에 존재하는 공기의 침투에 의한 오염으로 나눌 수 있는데, 본 연구에서 증착된 시료에 존재하는 다량의 O와 C는 증착후 공기의 침투에 의한 것으로 밝혀졌다.[8]

3. 결 론

본 논문에서는 열선 CVD를 이용하여 500°C 이하의 저온에서 다결정 실리콘 박막을 증착하고 조건변화에 따른 막의 구조적 특성변화를 관찰하였다. 증착중 열선온도가 막의 결정특성에 매우 중요한 변수로 작용하였는데, 열선온도가 2000°C로 증가하자 증착된 막의 결정특성이 현저히 개선되어 평균 결정립의 크기가 1 μm 이상으로 증가하였으며, 수직방향으로는 명확한 결정경계를 확인할 수 없었다. 또한, 고온의 열선온도에서 증착된 시료의 경우 표면에 자연적인 피라미드 구조가 형성되어 태양전지에 응용될 경우 효율적인 광 수집에 의한 높은 광 전류를 생성할 것으로 분석되었다. 반면, 막의 전체적인 구조가 치밀하지 못하고 막 내부의 결함밀도가 높은 것으로 조사되었는데, 태양전지 응용에 앞서 이에 대한 정확한 원인분석이 요구된다.

[참 고 문 헌]

- [1] T. Matsuyama et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.29, No.12, p.2690, 1990
- [2] T. Ishihara et al, Appl. Phys. Lett. Vol.63, p. 3604, 1993
- [3] H. Wiesmann et al, J. Appl. Phys. 50, p.3752, 1979
- [4] J. C. Lee, S. K. Kim, K. W. Kang, K. H. Yoon, J. Song, I. J. Park, The 3rd Korea-Japan Joint Seminar on Photovoltaics, 2000, Proceedings, 245-251
- [5] 이정철, 송진수, 박이준, 電子工學會論文誌 第37卷 SD編 第8號(2000), 587-597
- [6] P. Torres et al, Appl. Phys. Lett. 69(10), 1373-1375, (1996)
- [7] P. Torres, J. Meier, M. Goetz, N. Beck, U. Kroll, H. Keppner, and A. Shah, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 452, 883-888, (1997)
- [8] 이정철, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준, 한국태양에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 1, 2001, pp. 1-10



[그림 3] SiH₄ 유량 2sccm에서 증착된 다결정 실리콘 박막내부의 불순물 분포: (a) W, Cu 농도, (b) C, O, N, H 농도분포.