

태양전지 응용을 위한 플라즈마 열선 화학기상증착법으로 성장한 미세결정 실리콘에 관한 연구

A Study on the Plasma Enhanced Hot-wire CVD Grown Microcrystalline Silicon Films for Photovoltaic Device Applications

유진수, 임동건, 고재경, 박중현, 이준신
(J. S. Yoo, D. G. Lim, J. K. Ko, J. H. Park, Junsin Yi)

Abstract

Microcrystalline Si films have been deposited by using five W-wire filaments of 0.5 mm diameter for hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD). We compared the HWCVD grown films with the film exposed to transformer couple plasma system for the modification of seed layer. W-wire filament temperature was maintained below 1600°C to avoid metal contamination by thermal evaporation at the filament. Deposition conditions were varied with H₂ dilution ratio, with and without plasma treatment. From the Raman spectra analysis, we observed that the film crystallization was strongly influenced by the H₂ dilution ratio and weakly depended on the distance between the wire and a substrate. We were able to achieve the crystalline volume fraction of about 70% with an SiH₄/H₂ ratio of 1.3%, a wire temperature of 1514 °C, a substrate separation distance of 4cm, and a chamber pressure of 38 mTorr. We investigated the influence of μ c-Si film properties by using a plasma treatment. This article also deals with the influence of the H₂ dilution ratio in crystallization modification.

Key Words : μ c-Si, seed layer, HWCVD, crystalline volume fraction, photosensitivity

1. 서론

미세결정 실리콘(μ c-Si) 박막은 열선 화학기상증착법(HW-CVD)에 의해 증착되었다. 본 연구에서는 수소 플라즈마 처리에 의한 미세결정 실리콘 씨앗층의 영향을 조사했다. 많은 종류의 플라즈마 화학기상증착법에 관한 비교에서 미세결정 실리콘(μ c-Si)의 우수한 특성을 보고했다^[1]. 열선 화학기상증착법(HW-CVD)은 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)와 미세결정 실리콘(μ c-Si)을 위한 증착 방법으로서 최근에 상당한 관심을 받고 있다. 열선 화학기상증착 방법의 장점은 낮은 수소 함유량을 가진 양질

의 박막 생성을 위한 높은 증착률에 있다. 열선 화학기상증착법에 의해 증착된 미세결정 실리콘은 열선 화학기상증착법의 증착비가 매우 빠르기 때문에, 초기 결정질 씨앗층의 변형에 어려움이 있었다. 박막 소자 응용에 있어서, 결정 성장 매커니즘을 제어하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 열선 화학기상증착법(HW-CVD)과 TCP CVD(transformer coupled plasma enhanced CVD)를 이용함으로써 초기 미세결정 실리콘 성장단계의 효과를 조사하였다. 수소 플라즈마 처리는 실리콘 원자와 실리콘 박막의 씨앗층 형성 사이에 불안정한 결합을 식각하는 중요한 역할을 한다.

* 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터 공학부

(경기도 수원시 장안구 천천동 300 성균관 대학교,

Fax: 031-290-7159

E-mail : yoojinsu@ece.sk'u.ac.kr)

2. 실험

유리기판(Corning 1737)에 미세결정 실리콘을 직접 성장하기 위해 열선 화학기상증착법(HW-CVD)

와 TCP-CVD(transformer coupled plasma enhanced CVD)을 이용하였다. 증착 필라멘트는 직경이 0.5 mm 이고 길이가 10cm인 텅스텐 필라멘트를 1cm 간격으로 각각 평행한 5개를 설치하여 사용하였다. 필라멘트와 기관의 거리는 2cm로부터 4cm까지 다양하게 변화를 주었다. 필라멘트 온도는 광학 고온계를 사용하여 정확하게 측정될 수 있었다. 유리기관은 다음의 4단계에 의해 세척되었다. 1) 10분간 아세톤으로 초음파 세척. 2) 10분간 메탄올로 초음파 세척. 3) D.I. water를 이용해 5분간 세척. 4) 질소가스를 이용해 물기 건조. CVD 시스템 chamber 압력은 미세결정 실리콘을 증착시키기에 앞서 turbomolecular pump를 이용하여 10^{-7} Torr 이하 고진공 상태에 이르게 한다. 가스의 흐름은 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 정확하게 제어하였다. HW-CVD와 TCP-CVD를 결합한 구성도를 그림 1에 나타내었다.

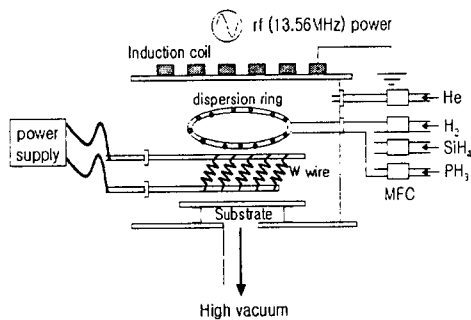


그림 1. HW-CVD와 TCP-CVD를 결합한 구성도

박막의 구조적 특성과 미세결정 실리콘의 결정질을 평가하기 위하여 Triple Raman System(Jobin Yvon/T64000)을 이용하였고, 박막의 결정 방향을 조사하기 위하여 20-80도 범위에서 12kW의 입력값을 가진 Mac Science M18XHF-SRA의 X-ray Diffraction(XRD) system을 이용하였다. L-I-V(광전류-전압) 측정을 위하여 Fluke 5110B power source와 Keithley 617 multimeter 그리고 GP-IB interface를 이용한 computer system을 사용하였고, Halogen lamp (power=100mW /cm²)를 이용하여 광전도도(σ_p)를 측정하였다. 암 상태에서의 전류-전압 특성을 분석함으로써 암전도도(σ_d)를 구할 수 있었고, 광전도도와 암전도도의 비율인 photo sensitivity

를 구할 수 있었다.

3. 결과 및 토의

표 1은 다양한 SiH₄ 비와 플라즈마 처리 효과에 대한 증착 조건의 요약을 보여준다. 샘플 (1), (2), (3)은 플라즈마 처리 없이, 샘플 (4), (5), (6)을 플라즈마 처리후에 실리콘을 증착 시켰다. 플라즈마 처리를 한 샘플에서 증착비가 거의 1/2 정도 감소한 것을 알 수 있었다.

표 1. HW-TCP CVD 미세결정 실리콘 박막의 증착조건

I.D	SiH ₄ flow	He flow	H ₂ flow	rf power	Dist-ance	depo. rate
(1)	2	0	32	0	2	94.58
(2)	2	0	32	0	4	80.42
(3)	25	0	32	0	4	401.7
(4)	2	0	32	400	2	75.63
(5)	2	50	32	400	4	15.83
(6)	25	0	32	400	4	202.2
unit	sccm	sccm	sccm	Watt	cm	Å/m

그림 2는 480cm⁻¹ 주위에서 넓은 TO-mode peak을 가진 a-Si상의 Raman spectra를 볼 수 있었고, 반면에 520cm⁻¹에서 결정질 실리콘(c-Si)상을 볼 수 있었다. 본 실험에서, 미세결정 실리콘 박막의 Raman spectra는 결정화 정도에 의존하는 경사가 급한 TO-mode peak를 보였다. 이들 Raman 결과들은 실리콘 박막에서의 결정화도(crystallization volume fraction : X_c)를 추론하기 위해 사용된다^[2]. 결정화도는 I₄₈₀, I₅₀₀, I₅₂₀가 각각 480cm⁻¹, 500cm⁻¹, 520cm⁻¹인 peak의 intensity에서 X_c=I₅₂₀/(I₅₂₀+I₅₀₀+σ I₄₈₀)으로 표현한다^[3]. 여기서 박막의 grain size가 상당히 작다고 가정할 경우 σ=1로 취할 수 있다.

플라즈마 처리를 하지 않은 샘플의 결정화도(X_c)는 약 76%를 나타냈다. 또한 결정화도는 SiH₄/H₂ 비의 변화에 의해 강하게 영향을 받았다. 본 실험에서 결정질 상의 peak가 SiH₄ 비의 증가에 따라 점차 사라지는 것을 발견했다. 동시에, 미세결정 실리콘의 증착비는 SiH₄ 비와 함께 증가하고 있음을 알 수 있었는데, 그 결과 (3)과 (6)번 샘플의 증착비는 (2)과 (5)번 샘플의 증착비에 비해 5배 정도 빨랐다. 이 결과는 높은 증착비를 나타내는 샘플의 비정질 상은

높은 온도의 HW-CVD로 인해 유발되는 SiH₄의 빠른 분해에 의한 결과를 나타낸다. 따라서 Raman spectrum으로 부터, 결정화도가 SiH₄/H₂ 비에 의해 지배적인 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있었다.

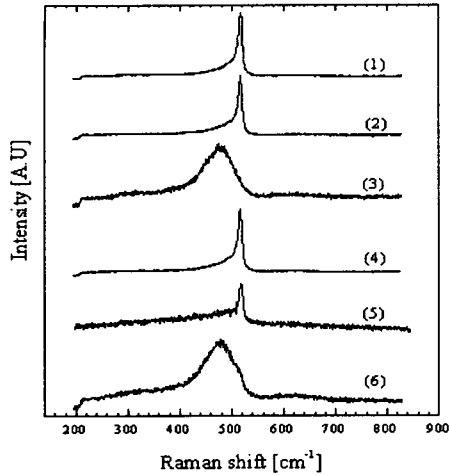


그림 2. 다른 조건에서 증착된 샘플에 대한 Raman spectra

그림 3은 유리기판 위에 다른 증착 조건으로 성장된 미세결정 실리콘의 XRD 패턴을 보여준다. SiH₄/H₂=1.3%인 샘플은 (111)과 (220) 방향에서 약한 결정질 peak를 나타냈다. 또한 높은 SiH₄ 비를 가진 (3), (5), (6)번 샘플에서는 아무런 결정질 peak가 나타나지 않았다.

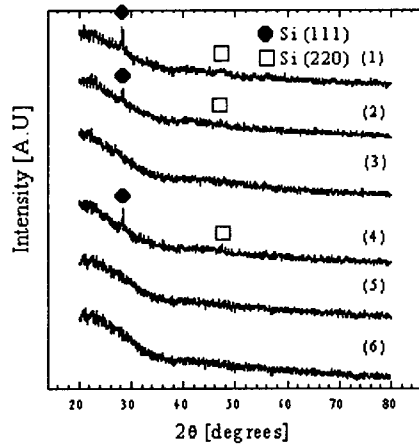


그림 3. 표 1에 주어진 다양한 공정 조건에 따른 XRD 결과

따라서 (5)번 샘플을 제외하고 (3), (6)번 샘플은 Raman 결과와 일치함을 알 수 있었다. 비정질 상과 미세결정 실리콘 상의 혼합과 500Å 이하의 얇은 박막 때문에, (5)번 샘플의 XRD peak는 발견되지 않았다고 사료된다. 그리고 높은 H₂ 희석, 플라즈마 처리 없이 제작된 샘플 (1), (2)번과 플라즈마 처리로 증착되어진 샘플 (4)번의 (111) 방향에서 약한 결정질 peak intensity가 나타난 반면에, 낮은 H₂ 희석으로 증착 되어진 박막에서는 아무런 결정질 peak가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 또한 매우 높은 증착비를 나타내는 비정질에서 보여준 Raman spectroscopy와 일치함을 알 수 있다.

플라즈마 처리를 하지 않은 (3)번 샘플과 플라즈마 처리한 (6)번 샘플의 SEM 표면 형태는 그림 4에 나타났다. 단지 HW-CVD를 사용한 경우에, 실리콘 박막 표면은 두가지의 특유의 형태를 보였다. 그림 4(bottom)에서 플라즈마 처리한 샘플 (6)번은 매우 균일하고 같은 종류로 구성된 원형의 형태가 나타났다. 더욱이, 많은 비결정질 집합체가 약 200nm 크기의 모양으로 형성되었다. 이 결과는 플라즈마 처리가 균일하고 동일한 종류의 박막 형성 역할을 하고, 박막 결정화 변형에 아무런 영향이 없다는 것을 알 수 있다.

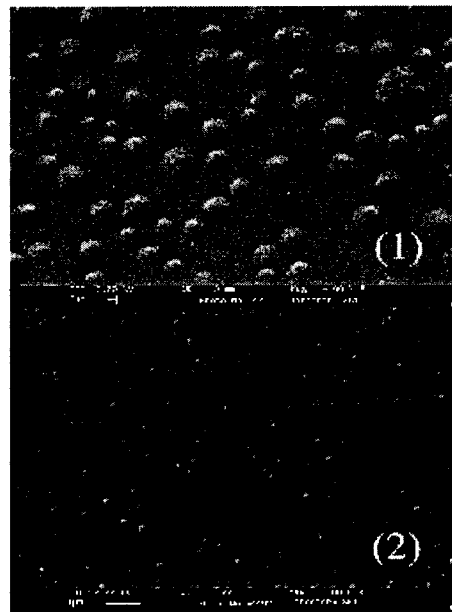


그림 4. 낮은 H₂ 희석에 의해 증착된 샘플의 SEM 표면 형태 (1)without plasma treatment and (2)with plasma treatment

본 연구에서는 그림 5에서 미세결정 실리콘의 활성화 에너지를 요약했다. 진성 영역으로부터 전도 대역까지 캐리어 전이를 측정된 활성화 에너지(E_a)는 박막 실리콘의 결정질 본래의 특성을 측정할 수 있다. 진성 c-Si에 대한 이상적인 활성화 에너지 값은 $E_a=0.55\text{eV}$ 이다. 이러한 활성화 에너지는 Arrhenius 방정식에 의해 계산되어질 수 있다^[4]. H_2 의 회석 양에 따라서, E_a 는 높은 H_2 회석에 대해 1.088eV로부터 낮은 H_2 회석에 대해선 0.76eV까지 나타났다. 이러한 값은 진성 단결정 실리콘의 활성화 에너지에 근접하는 수치이다. 그러므로 본 실험의 미세결정 실리콘이 좋은 결정화를 보인다고 생각된다.

광 반응 특성의 평가를 위해, 본 실험에서는 solar simulator 와 computer data acquisition system을 이용한 암 전도도, 광 전도도 (σ_d, σ_p) 측정을 실행했다. 다양한 조건에서 증착된 $\mu\text{c-Si}$ 의 전기적 특성을 평가하기 위하여 $1.81 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ 의 면적을 가진 두 개의 Mg grid전극을 이용하였다. Mg 전극은 도핑하지 않은 $\mu\text{c-Si}$ 과 ohmic 접합을 이루는 금속으로 알려져 있다^[5]. 광 민감도 (σ_d / σ_p)는 높은 H_2 회석된 샘플에서는 3이하로, 낮은 H_2 회석된 샘플에서는 25 이상 측정되었다. 이는 미세결정 실리콘 박막이 결정화가 진행됨에 따라 박막 내부의 전기적인 trap state가 감소하여 전기 전도도가 향상하게 되며, 광학적으로는 안정성이 높아지기 때문이라고 사료된다.

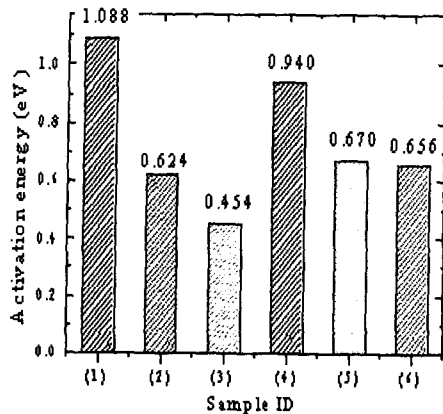


그림 5. HW-CVD 시스템에 의해 증착된 샘플에 대한 활성화 에너지 변화

4. 결론

본 연구에서 HW-CVD와 TCP-CVD 시스템의 결합을 이용하여 양질의 미세결정 실리콘 박막을 획득하기 위해 새로운 방법을 조사하였다. 미세결정 실리콘 박막 성장에서 최적의 공정 조건은 HW-CVD를 이용하여 기판 온도 300°C , SiH_4/H_2 ratio=1.3%, 텅스텐 와이어 온도 1514°C 로 주어졌다.

또한 H_2 의 회석도와 씨앗층 변형을 위한 플라즈마 처리의 효과에 대해서도 분석했다. XRD 결과는 미세결정 실리콘이 높은 H_2 회석의 경우, (111) 방향으로 성장함을 보여 주었다. TCP 플라즈마 씨앗층 변형으로 인해, 정상적인 HW-CVD에서 성장된 샘플과 비교해서 더 좋은 균일도와 안정도를 얻을 수 있었다. 활성화 에너지 연구로부터, 미세 결정 실리콘이 우수한 결정화가 이루어 졌다는 것을 알 수 있었다. HW-CVD를 이용한 본 연구는 개선된 균일도와 전기적 특성을 가진 대면적 태양 전지와 박막 트랜지스터에 기여할 것이다.

감사의 글

이 연구는 G7 project에 의해 지원 되었다.

참고 문헌

- [1] Seok-Won Choi, Do-Young Kim, Byeong-Jae Ahn and Junsin Yi, Proc. of the 1st Korean Information Display Society Conf., 74 (2000) 65.
- [2] C. Ossadnik, Thin Solid Films, 337 (1999) 148.
- [3] Masatoshi Wakgi, Toshiki Kaneko, Kiyoshi Ogata, and Asao Nakano: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 283 (1993) 555.
- [4] Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng, Luchun Wang, and Xiangna Liu: J. Appl. Phys., 75(2), (1993) 797.
- [5] Michio Kondo, Yoshihiko Chida, and Akihisa Matsuda: J. Non-Cryst. Solids, 198-200 (1996) 178.