

# Hot-Wire CVD법에 의한 미세결정 실리콘 박막 증착 및 태양전지 응용

## Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells by Hot-Wire CVD

이정철, 유진수, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준  
Jeong Chul Lee, Jin Su Yoo, Ki Hwan Kang, Seok Ki Kim,  
Kyung Hoon Yoon, Jinsoo Song, I Jun Park

### Abstract

This paper presents deposition and characterizations of microcrystalline silicon( $\mu\text{c-Si:H}$ ) films prepared by hot wire chemical vapor deposition at substrate temperature below  $300^\circ\text{C}$ . The  $\text{SiH}_4$  concentration $[\text{F}(\text{SiH}_4)/\text{F}(\text{SiH}_4)+\text{F}(\text{H}_2)]$  is critical parameter for the formation of Si films with microcrystalline phase. At 6% of silane concentration, deposited intrinsic  $\mu\text{c-Si:H}$  films shows sufficiently low dark conductivity and high photo sensitivity for solar cell applications. P-type  $\mu\text{c-Si:H}$  films deposited by Hot-Wire CVD also shows good electrical properties by varying the rate of  $\text{B}_2\text{H}_6$  to  $\text{SiH}_4$  gas. The solar cells with structure of Al/nip  $\mu\text{c-Si:H}/\text{TCO}/\text{glass}$  was fabricated with single chamber Hot-Wire CVD. About 3% solar efficiency was obtained and applicability of HWCVD for thin film solar cells was proven in this research.

**Key Words** : solar cells, silicon films, microcrystalline, deposition, hot wire CVD

### 1. 서 론

태양전지나 디스플레이 산업에서 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)의 대체물질로 미세결정 실리콘( $\mu\text{c-Si:H}$ ) 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 소자응用に 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( $600^\circ\text{C}$  이하)에서 고품질의 실리콘 박막 증착이 요구되므로, 기존의 높은 기판온도에서의 증착방법[1-2]은 응용이 제한되고 있으며, 새로운 방법의 개발이 시급한 실정이다.

열선 CVD(Hot-Wire Chemical Vapor Deposition)는 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  $\text{SiH}_4$  및  $\text{H}_2$ 와 같은 반응가스가 반응실 안으로 주입되면 고온( $1500 \sim 2000^\circ\text{C}$ )으로 가열된 열선에 물리적으로 흡착되고, 열 에너지에 의해  $\text{SiH}_3$ , 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 가스화 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.

한국에너지기술연구원 태양광발전연구팀  
대전광역시 유성구 장동 71-2  
Fax: 042-860-3739  
E-mail : jcleee@kier.re.kr

본 논문에서는 열선 CVD를 이용해 유리기판 위에 무첨가(intrinsic) 실리콘 박막을 저온 증착하고 결정특성 및 전기적 특성 변화를 분석하였다. 또한 B2H6와 SiH3의 혼합비를 변화시키며 p형 미세결정 실리콘 박막의 전기적 특성변화를 관찰하고 태양전지 등과 같은 소자응용 가능성에 대해 조사하였다.

II. 실험 및 분석방법

그림 1은 실험에 사용된 열선 CVD 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 크게 준비실과 반응실로 구성되어 있으며, 준비실은 반응실을 고진공을 유지한 채로 시료의 이송을 위한 것이다. 먼저 준비실을 통하여 시료(유리기판 또는 실리콘 웨이퍼)를 반응실로 이송한 다음, 터보 펌프를 이용해 반응실을  $10^{-8}$ Torr 이하로 진공배기 하였다. 박막 증착 및 도우핑(doping)에 사용되는가스는 VMB(Valve manifold box)내부의 가스 유량조절기(MFC: Mass flow controller)와 가스 혼합기(Mixing tank)를 통과한 다음, 가스 분배기(gas distributor)를 통하여 반응실 내부로 공급되었다. 열선으로는 Ta 선(직경 0.5mm, coiled length 7cm)을 사용하였다. 또한 증착중 막의 균일도를 높이기 위하여 그림과 같이 기판의 좌우측으로 분해된 가스가 균일하게 배기 되도록 하였다. 증착중 반응실 내부의 압력은 가스 배기단의 Throttle valve를 사용하여 자동 조절하였다. 박막 증착을 위한 기판으로는 유리(Corning 1737 glass)와 실리콘 웨이퍼를 사용하였다.

증착된 박막의 두께는  $\alpha$ -step(Tencor)을 이용하였으며, XRD(Rigaku)와 Raman 장치를 이용하여 막의 결정특성을 분석하였다. 막의 전기적 특성 분은 Al coplanar 전극을 형성하여 암(dark)상태와 광(light) 조사상태(Solar simulator, AM 1.5)에 각각 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. 무첨가 미세결정 실리콘 박막

그림 2는 열선온도 1560°C, 반응압력 75mTorr, Theater 250°C, H<sub>2</sub> 90sccm으로 고정된 상태에서 SiH<sub>4</sub> 유량을 1 ~ 8sccm으로 변화시키며 증착한 실리콘 박막의 Raman 스펙트라를 비교해 나타낸 것이다. SiH<sub>4</sub> 유량 1-6sccm에서 증착된 실리콘 박막의 경우 520cm<sup>-1</sup>에서 TO mode peak을 관찰 할 수 있으며, 증착된 막이 결정성을 가짐을 확인하였다. 반면, SiH<sub>4</sub> 유량이 7sccm으로 증가하자 520cm<sup>-1</sup>부근의 peak의 세기가 감소하고, 비정질 상에 의한 480cm<sup>-1</sup> 부근의 broad한 peak이 관찰되는 것으로 보아 SiH<sub>4</sub> 유량 7sccm(Silane Concentration : F(SiH<sub>4</sub>)/F(SiH<sub>4</sub>)+F(H<sub>2</sub>) = 7.2%)에서 미세결정에서 비정질로의 상변이(phase transition)가 일어남을 확인하였다.

그림 3은 SiH<sub>4</sub>유량에 따른 실리콘 박막의 압 전

도도( $\sigma_d$ )와 광 전도도( $\sigma_p$ )를 나타낸 것이다. SiH<sub>4</sub>

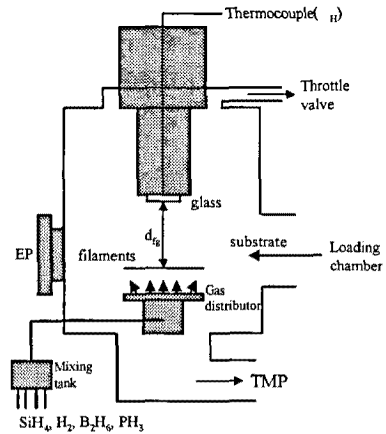


그림 1 열선 CVD 장치의 개략도  
Fig. 1 Schematic diagram of HWCVD

유량 6sccm 이하에서 증착된 미세결정 실리콘의 경우  $\sigma_d$ 는 약  $10^{-7}$ S/cm,  $\sigma_p$ 는  $10^{-5}$ S/cm의 값을 각각 가지며 SiH<sub>4</sub> 유량증가에 따라 큰 영향이 없는 반면, 미세결정에서 비정질로 상변이가 일어나자(SiH<sub>4</sub> 유량 7sccm 이상에서 증착된 시료) 압 전도도는 급격히 감소하여  $10^{-9}$ S/cm의 값을 나타내었다. 높은 변환효율을 가지는 태양전지 제조를 위해서는 intrinsic  $\mu$ -c-Si:H 박막의 높은 광 감응도( $\sigma_p/\sigma_d$ )가 요구 되는데, 미세결정의 경우 SiH<sub>4</sub> 유량이 증가함에 따라 광 감응도가 증가하였으며, 6sccm에서  $2 \times 10^2$ 의 광 감응도를 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터, 태양전지 제조를 위한 고품질의 실리콘 박막 증착조건은 SiH<sub>4</sub> 유량 6 - 7sccm임을 알 수 있었다.

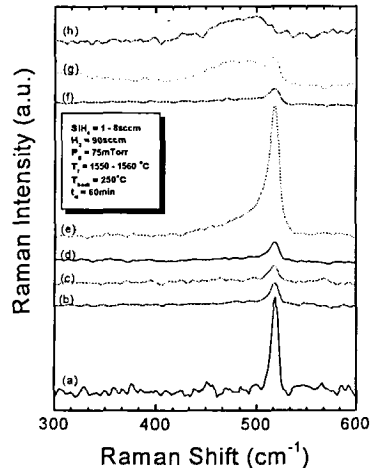


그림 2. SiH<sub>4</sub> 유량변화에 따른 막의 Raman 특성.  
Fig 2. Raman spectra with SiH<sub>4</sub> folw rate

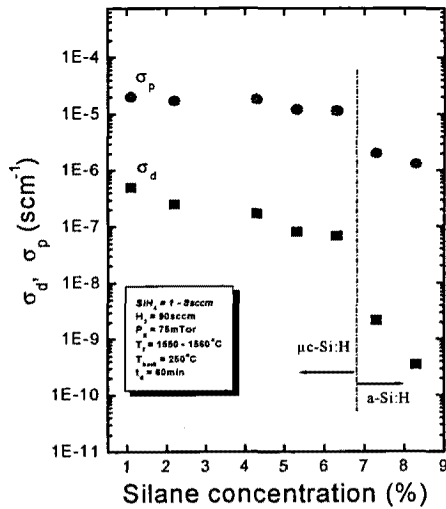


그림 3. SiH<sub>4</sub> 유량변화에 따른 전기적 특성.  
Fig. 3 Electrical properties with SiH<sub>4</sub> flow rate

### 3-2. p형 미세결정 실리콘 박막

pin 구조를 가지는 미세결정 실리콘 박막 태양전지에 있어 p층은 광이 입사되는 층으로서 높은 광학적 밴드갭이 요구되며, 태양전지의 높은 개방전압을 얻기 위해서는 낮은 활성화에너지(activation energy)가 요구된다. 현재까지 알려진 p층 형성법으로는 PECVD가 주로 사용되고 있으나, 열선 CVD, ECR CVD, 광 CVD 등으로 증착된 p층 실리콘 박막에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 따라서 본 절에서는 열선 CVD를 이용하여 p형 미세결정 실리콘 박막을 증착하고, SiH<sub>4</sub>과 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 유량비에 따른 막의 전기적, 구조적 특성변화를 관찰하였다. 그림 4는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 농도에 따른 p형 실리콘 박막의 암 전도도를 나타낸 것이다. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 농도를 0.2%에서 3%로 증가시키자 막의 암 전도도는 선형적으로 증가하였으며, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 농도 3%에서 약 6S/cm 매우 높은 값을 나타내었다.

그림 5는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 농도를 0에서 1%로 변화시키며 증착한 p층 실리콘 박막의 x-ray 회절특성을 나타낸 것이다. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 농도에 관계없이 모든 시료에 대하여 결정성을 확인할 수 있었다.

### 3-3. 미세결정 실리콘 박막 태양전지

열선 CVD로 증착된 실리콘 박막을 이용하여 그림 6의 구조를 가지는 태양전지를 제작하였다. 앞서 언급하였듯이 제조된 태양전지는 pin의 구조를 가지며, 광 흡수층인 i- $\mu$ c-Si:H층과 입사된 광에 의해 생성된 전자-정공쌍이 통과하는 pi 계면의 특성이 태양전지의 효율을 결정하는 중요한 변수로 알려져 있다. 따라서 고품질의 광 흡수층 제작을

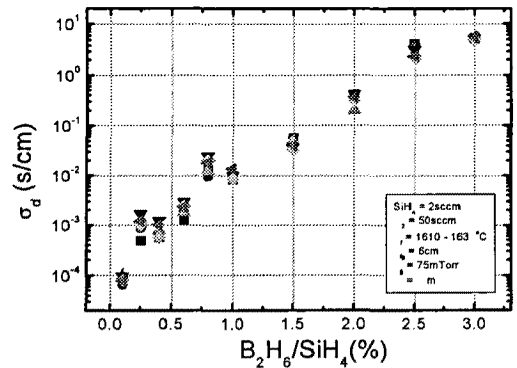


그림 4. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 농도에 따른 p형 미세결정 실리콘 박막의 암 전도도  
Fig. 4 Dark conductivity of p-type  $\mu$ c-Si:H silicon films with B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> concentration

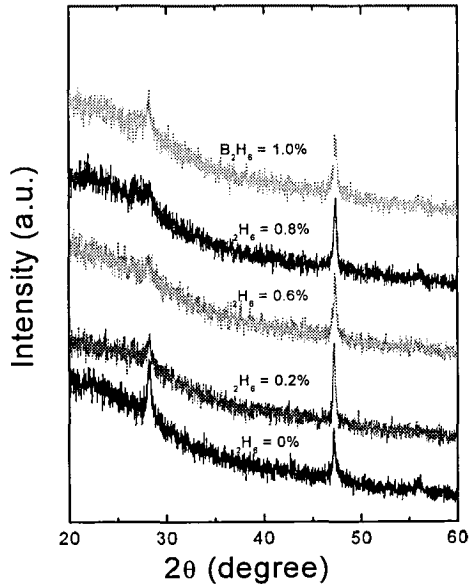


그림 5. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 농도에 따른 p형 미세결정 실리콘 박막의 x-선 회절특성  
Fig 5. x-ray diffraction patterns of p-type  $\mu$ c-Si:H films with B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> concentration

위하여 p층과 n층 그리고 광 흡수층이 서로 다른 반응실에서 증착 되는 것이 세계적인 연구추세이나, 본 연구에서는 단일 반응실 열선 CVD만을 이용하여 태양전지를 제조하였다.

그림 7은 제작된 미세결정 실리콘 박막 태양전지의 암(dark) 상태 및 인공 광(solar simulation; AM 1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>)에서의 I-V 특성곡선을 각각 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 제작된 태

양전지는 개방전압( $V_{oc}$ ) 0.36V, 단락전류 밀도( $J_{sc}$ ) 16.88mA/cm<sup>2</sup>, 충실도(FF) 49%, 광 변환효율(Eff) 2.95%를 나타내었으며, 열선 CVD로 증착된 무첨가 및 p형 미세결정 실리콘 박막의 태양전지 응용 가능성을 확인하였으며, p층 및 n층을 서로 다른 반응실에서 증착하고, 무첨가 실리콘 박막의 특성을 보다 최적화 할 경우 높은 광 변환효율을 얻을 수 있을 것으로 분석된다.

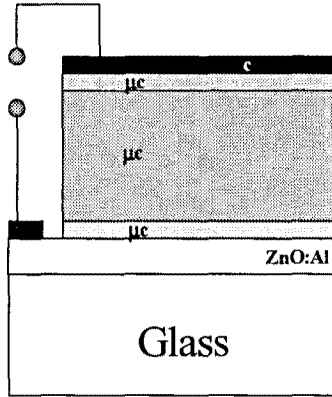


그림 6. 미세결정 실리콘 박막 태양전지의 구조  
Fig 6. Structure of  $\mu c$ -Si:H thin film solar cell

#### IV. 결론

본 논문에서는 열선 CVD를 이용하여 미세결정 실리콘 박막을 저온 증착하고 조건에 따른 막의 전기적, 구조적 특성 변화를 관찰하였다. SiH<sub>4</sub> 농도 6%에서 증착된 무첨가 실리콘 박막은 낮은 압전기 전도도와 높은 광 감응도를 나타내었다. 또한 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 유량을 변화시켜며 증착된 p형  $\mu c$ -Si:H 박막의 경우 매우 높은 전기 전도도를 나타내었다. 단일 열선 CVD로 제작된 pin 구조의 미세결정 실리콘 박막 태양전지로부터 열선 CVD의 응용 가능성이 매우 높음을 확인할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. Hotzel, K. Peter, G. Willeke, E. Bucher, 14th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, 1997, p. 1421
- [2] F. R. Faller, V. Henninger, A. Hurre, N. Schillinger, 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, p. 1278
- [3] H. Wiesmann, A. K. Ghosh, T. McMahon, M. Strongin, *J. Appl. Phys.* 50, 3752 (1979)

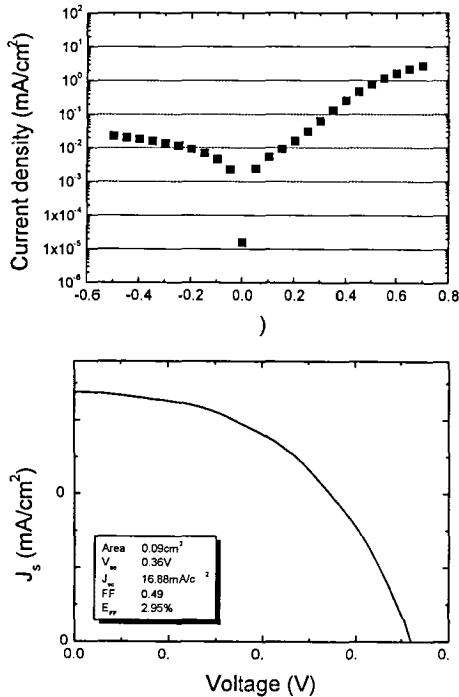


그림 7. 제작된 박막 태양전지의 전기적 특성  
Fig 7. IV curves of  $\mu c$ -Si:H solar cells