

Investigation of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon and crystal properties of the silicon film for polycrystalline silicon solar cell fabrication

Hyejeong Jeong[†], Jong-Ho Lee and Seongjae Boo

Solar City Center, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 500-480, Korea

(Received November 2, 2010)

(Revised December 6, 2010)

(Accepted December 10, 2010)

Abstract Polycrystalline silicon (pc-Si) films are fabricated and characterized for application to pc-Si thin film solar cells as a seed layer. The amorphous silicon films are crystallized by the aluminum-induced layer exchange (ALILE) process with a structure of glass/Al/Al₂O₃/a-Si using various thicknesses of Al₂O₃ layers. In order to investigate the effects of the oxide layer on the crystallization of the amorphous silicon films, such as the crystalline film defects and the crystal grain size, the Al₂O₃ layer thickness are varied from native oxide to 50 nm. As the results, the defects of the poly crystalline films are increased with the increase of Al₂O₃ layer thickness, whereas the grain size and crystallinity are decreased. In this experiments, obtained the average pc-Si sub-grain size was about 10 μ m at relatively thin Al₂O₃ layer thickness (\leq 16 nm). The preferential orientation of pc-Si sub-grain was <111>.

Key words Aluminum-induced crystallization (AIC), Amorphous silicon, Crystallization, Poly-crystalline silicon film, Solar cell

다결정 실리콘 태양전지 제조를 위한 비정질 실리콘의 알루미늄 유도 결정화 공정 및 결정특성 연구

정혜정[†], 이종호, 부성재

한국생산기술연구원 솔라시티센터, 광주, 500-480

(2010년 11월 2일 접수)

(2010년 12월 6일 심사완료)

(2010년 12월 10일 게재확정)

요약 본 연구에서는 다결정 실리콘 태양전지 응용을 위한 다결정 실리콘 씨앗층의 제조와 그의 특성에 관한 연구를 수행하였다. 다결정 실리콘 씨앗층은 glass/Al/Al₂O₃/a-Si 구조를 이용하여 aluminum-induced layer exchange(ALILE) 공정으로 제조하였으며, 자연산화막부터 50 nm까지 다양한 크기로 Al₂O₃ 막두께를 변화시켜 알루미늄 유도 결정화 공정에서 산화막의 두께가 결정화 특성 및 결정결함, 결정크기에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 연구결과, ALILE 공정으로 생성된 다결정 실리콘막의 결함은 Al₂O₃ 막의 두께가 증가할수록 함께 증가한 반면, 결정화 정도와 결정입자의 크기는 Al₂O₃막의 두께가 증가할수록 감소하였다. 본 실험에서는 16 nm 두께 이하의 얇은 Al₂O₃ 막의 구조에서 평균 약 10 μ m 크기의 sub-grain 결정립을 얻었으며, 결정성은 <111> 방향의 우선 배향성 특성을 보였다.

1. 서론

태양전지산업은 글로벌 환경 이슈에 힘입어 매년 30% 이상의 시장성장이 계속되고 있다. 최근에는 벌크형 실리콘 결정계 태양전지의 약점으로 지목되었던 실리콘 웨

이퍼의 의존도를 탈피하기 위해, 다양한 박막태양전지의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 비정질 실리콘 박막 태양전지가 먼저 상용화되었으나, 최근에는 CIGS계 박막태양전지가 상용화되어, 저가화는 물론 고효율화를 통하여 시장점유율을 점차 확대하고 있는 상황이다. 그러나 지속적으로 확대되고 있는 태양광시장을 고려하면, CIGS계와 같이, 원재료수급이 실리콘에 비하여 용이하지 않은 태양전지의 경우, 향후 태양전지의 단가를 유지하기 힘들 것으로 예상되고 있다[1].

[†]Corresponding author
Tel: +82-62-600-6162
Fax: +82-62-600-6179
E-mail: sboo@kitech.re.kr

다결정 실리콘 박형 태양전지는 박형의 다결정 실리콘 증착막을 흡수층으로 하는 태양전지로서, 위와 같은 문제들, 즉 고가 웨이퍼 의존도와 원재료 공급부족 가능성의 해소 측면에서 장기적으로 차세대 태양전지의 대안이 될 것으로 전망되어, 1990년대 후반부터 연구가 진행되어 오고 있다[2]. 다결정 실리콘 막의 제조방법으로는 고상결정화(solid phase crystallization)법[3]과 레이저 유도 결정화(laser-induced crystallization)법[4] 및 CVD 등에 의한 증착방법[5] 등이 있다.

다결정 실리콘 박형 태양전지는 유리나 금속, 세라믹 등의 기판을 사용하는데, CVD 법에 의해 다결정 실리콘 막을 증착하기 위해서는 기판위에 다결정 실리콘 씨앗층을 형성하는것이 필요하다. 이러한 씨앗층 제조를 위해 금속유도 결정화(metal-induced crystallization)법이 연구되었고, 이들 가운데 특히 알루미늄을 이용한 알루미늄막 교환법(Aluminum layer exchange)이 가장 많이 사용되고 있는데[6] 이는 알루미늄 유도 결정화(aluminum-induced crystallization)의 일종이다.

알루미늄 유도 결정화를 통해 형성된 다결정 실리콘막이 씨앗층으로 사용되기 위해 가져야 할 중요한 특성은 큰 결정립구조와 작은 결함들이다. 일반적으로 결정립크기가 큰(> ~100 μm) 경우가 선호되고 있으나, 최근 작은 결정립구조(~수 μm)의 경우에도 결함을 줄임으로서 효율향상을 높인 연구도 발표되고 있다[7]. 본 연구에서는 씨앗층 제조를 위한 비정질 실리콘막의 알루미늄 유도 결정화 공정과 이를 통해 형성된 다결정 실리콘막의 결정특성에 대해 조사하였다.

2. 실험

다결정 실리콘막 씨앗층 제조를 위해 사용된 구조는 glass/Al/Al₂O₃/a-Si 로서, Fig. 1과 같다.

세척한 유리기판(Eagle 2000) 위에 알루미늄층을 DC 스퍼터를 이용하여 300 nm 증착하고, RF 스퍼터를 이용하여 4~50 nm 두께의 다양한 산화막층을 형성한 뒤 비

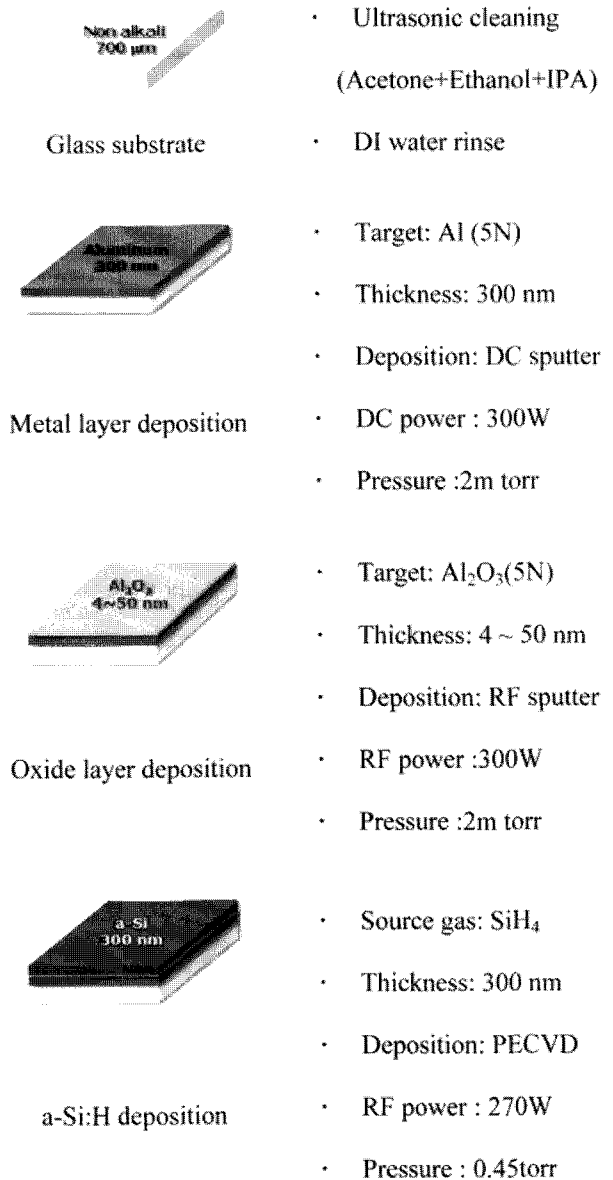


Fig. 1. Process sequence for the sample preparation.

정질 실리콘을 300 nm 두께로 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법으로 실란(SiH₄)가스를 이용하여 증착하였다.

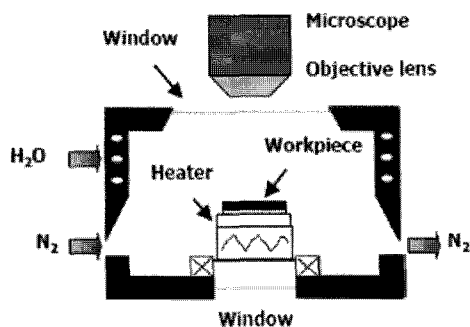
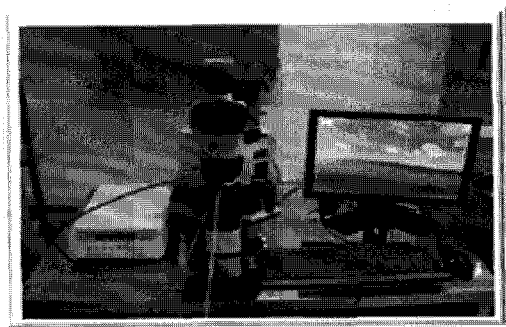


Fig. 2. A furnace system with the *in-situ* microscope for sample annealing.



제작된 시료는 furnace를 이용하여 450°C, 500°C, 550°C에서 150분간 질소 분위기에서 각각 열처리하여 다결정 실리콘으로 결정화시킨 후 산화막 두께 변화에 따른 결정화 특성을 관찰하였다. 시료는 산화막 두께별로 분류하였으며 native oxide, 4n m, 8 nm, 12 nm, 16 nm, 20 nm, 50 nm의 7개의 시료로 실험하였다.

온도 및 시간변화에 따른 결정화 진행 과정은 in-situ 광학현미경을 통하여 실시간으로 관찰하였으며, Fig. 2와 Table 1에 실험장비 및 실험조건을 나타내었다.

열처리가 완료된 후 막교환에 의해 최상층에 있는 알

Table 1
Experimental conditions

Nnealing conditions	<ul style="list-style-type: none"> · Heating stage: LinKam, TMS94 · Flow gas: N₂, 20 sccm · Pressure: Atmosphere · Sample size: 10 × 10 mm · 450°C , 500°C , 550°C, 150 min
---------------------	---

루미늄을 식각용액(H₃PO₄+HNO₃+CH₃COOH+distilled water)을 이용하여 70°C, 3분간 제거하고, 결함관찰 및 잔류 Si island 제거를 위하여 불산(HF+K₂Cr₂O₇+H₂O)

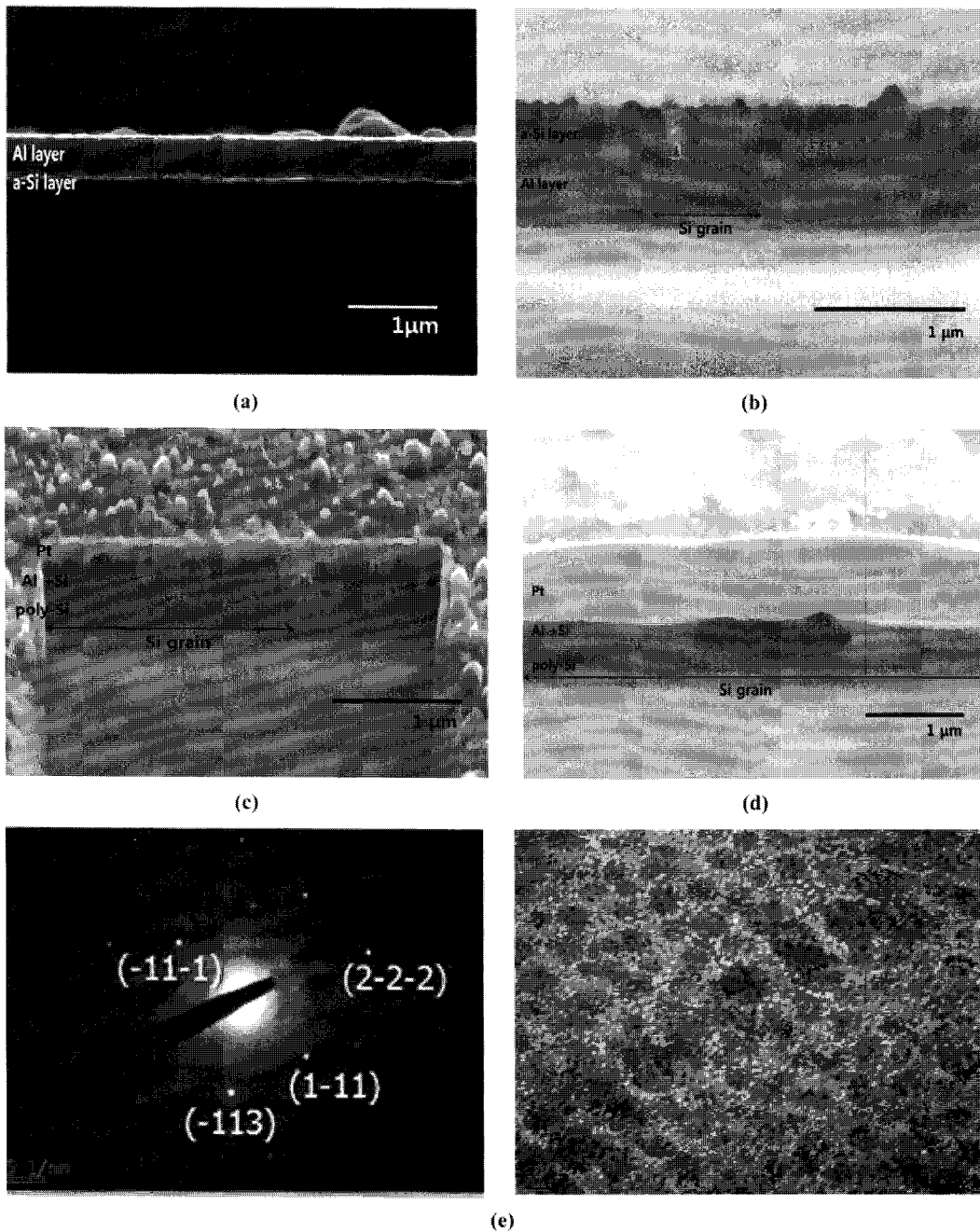


Fig. 3. SEM images (a) before annealing, (b) after annealing for 30 min, (c) after annealing for 50 min, (d) after annealing 150 min (e) TEM image and Laue pattern of Si grain.

용액으로 실온에서 3초간 식각한 후 Optical microscope (OM; Olympus, BX51), Field-emission scanning electron microscope(FE-SEM; FEI Company, Quanta 200 FEG), X-ray diffractometer(XRD; PANalytical, X'pert PRO), Energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS; EDAX, genesis), Focused ion beam(FIB; FEI Company, Quanta

3D FEG), Transmission electron microscope(TEM; FEI Company, Quanta 200 FEG), Electron backscatter diffraction(EBSD; EDAX, OIM DC)를 이용하여 제작된 다결정 씨앗층의 특성을 분석하였다.

Fig. 3은 열처리 시간에 따른 다결정실리콘 박막의 결정화 진행과정을 전자현미경으로 측정하였다. 측정을 위

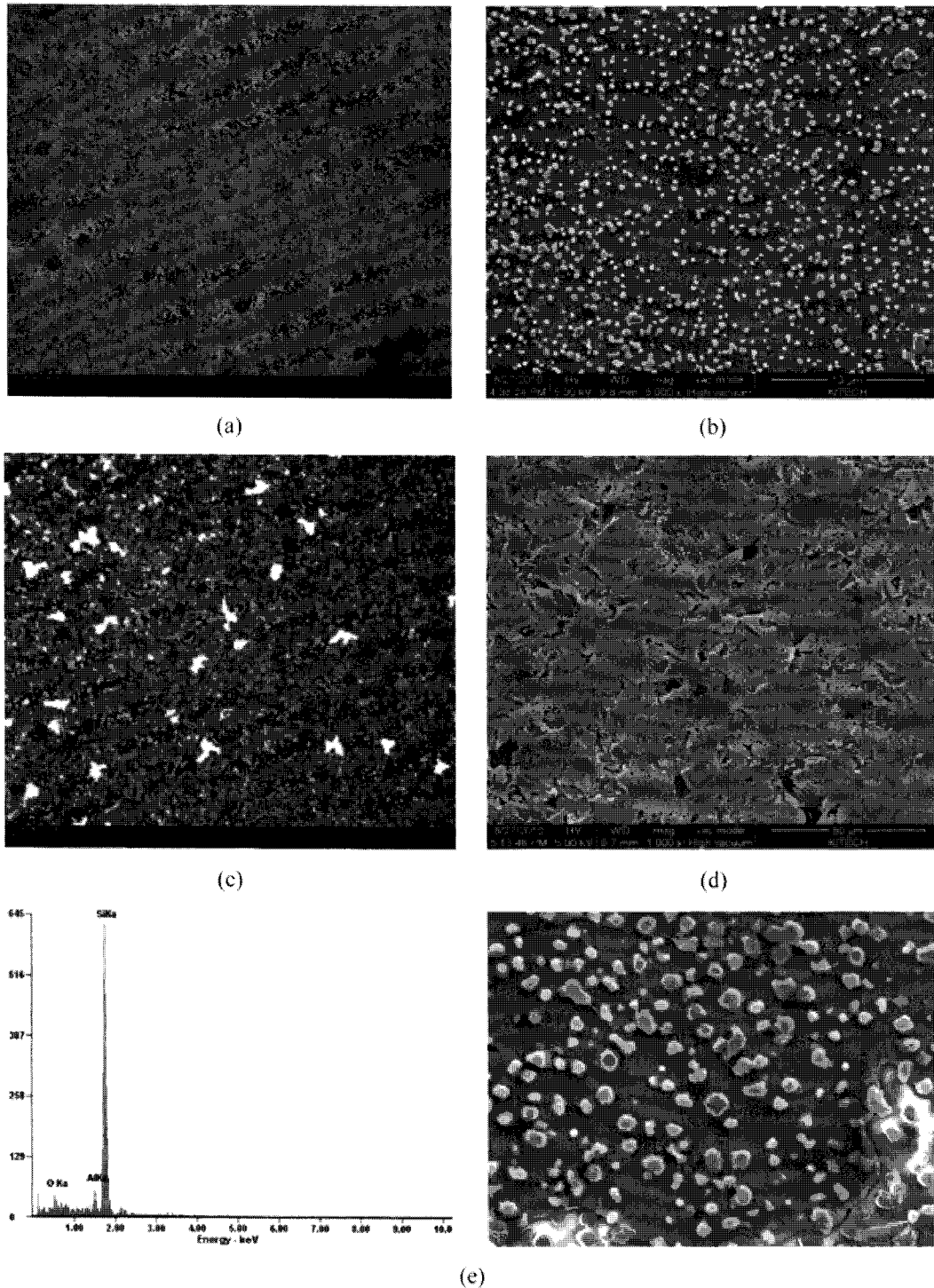


Fig. 4. OM and SEM images (a), (b) pc-Si film with Si islands after Al etching (d), (e) after removal of Si islands by HF etching and (e) EDS data of Si island.

하여 시료에 Pt 코팅을 한 후 이온 milling을 실시 하였다. (a)는 열처리전, (b)는 550°C 30분 경과 (c)는 550°C 50분 경과 (d)는 550°C 150분 경과 후의 SEM 단면 사진이다. SEM 사진을 통해 분석된 실리콘 결정크기는 (b) ~수백nm (c) ~2 m (d) > 5 m 정도로서, 열처리 시간 증가에 따라 실리콘 결정이 수평성장하고 있음을 볼 수 있다. 결정화 특성은 Fig. 3(e)와 같이 TEM 이미지와 Laue 패턴을 통하여 확인하였다.

열처리가 완료되면, 막교환에 의해 최상부에는 알루미늄과 실리콘 잔류물(Si islands) 층이 형성되는데, Fig. 4(a, b)는 알루미늄을 제거한 후의 OM사진(a)과 SEM사진(b)으로서 실리콘잔류물이 남아 있음을 알 수 있다. Fig. 4(c, d)는 불산 식각을 통해 실리콘 잔류물을 제거한 후의 OM사진(c)과 SEM사진(d)으로서 최종적인 실리콘 결정막의 형상을 보여주고 있다. Fig. 4(e)는, Fig. 4(b)에 나타난 잔류물의 특성 확인을 위하여 수행한 EDS 분석 결과로서, 이러한 잔류물이 실리콘 결정입자를 알 수 있다.

3. 결과 및 논의

3.1. 결정화 특성

450°C, 500°C, 550°C에서 150분간 각각 열처리 후 X선 회절 분석을 통하여 결정구조 및 결정방향을 분석하였다. Fig. 5(a)는 16 nm 산화막 두께 시편에 대한 열처리 온도별 결정화 특성을 보여주고 있는데, 16 nm 산화막 두께의 경우 500°C의 열처리도 가능하나, 더 두꺼운 산화막의 열처리를 위해서는 500°C 이상의 열처리조건이 필요함을 알 수 있다. 알루미늄을 제거하지 않고

측정하여 Al(111) 피크가 같이 나타났다. 산화막 두께가 16nm일 때 실리콘 피크의 상대강도가 가장 높았으며, 결정성장은 (111) 방향으로 우선배향 되었으며, (311), (100) 방향의 결정도 형성되었다. Fig. 5(b)는 550°C의 열처리 조건에서, 산화막 두께 변화에 따른 결정화 특성을 X선 회절 분석을 통하여 분석한 결과로서, Si(111) 방향 회절강도 변화를 나타내고 있다. 550°C 열처리 조건에서는 모든 실험시편에 대하여 비교적 결정화가 적절하게 이루어졌음을 보여주고 있다.

그밖에, 500°C 이하의 열처리 조건하에서, 산화막 두께 변화에 따른 결정화 실험을 수행한 결과에서는 예상과 같이 두꺼운 산화막 시편에 대하여 열처리가 충분치 못함을 보였다. 자연산화막을 적용하는 결정화 경우는, 알루미늄 자연산화막의 두께가 일반적으로 약~2 nm 이하로서, 450°C 정도의 낮은 온도에서도 상대적으로 열처리를 오래하여 결정화를 시킬 수 있으나, 본 실험 결과와 같이, 150분과 같은 열처리조건과 보다 두꺼운 산화막 시편의 경우는 약 12~16 nm 두께의 산화막에서 적절한 결정화가 이루어졌다.

결정성장 방향과 관련하여서는, 산화막의 두께와 열처리조건에 의하여 (100) 방향의 결정성장이 우선배향된 연구결과도 있으나[8], 본 실험에서는 동일한 열처리시간을 적용함에 따라, 다양한 산화막 두께의 모든 시편에서 (111) 방향의 결정성장이 우선배향 되었으며, (100) 방향의 결정성장 우선배향을 위해서는 열처리 시간외에, 알루미늄층 및 비정질실리콘층의 두께 등의 AIC 실험 구조도 동시에 고려되어야 할 것이다.

3.2. 결정립과 박막 결함

Fig. 6은 산화막 두께 변화에 따른 다결정 박막 표면

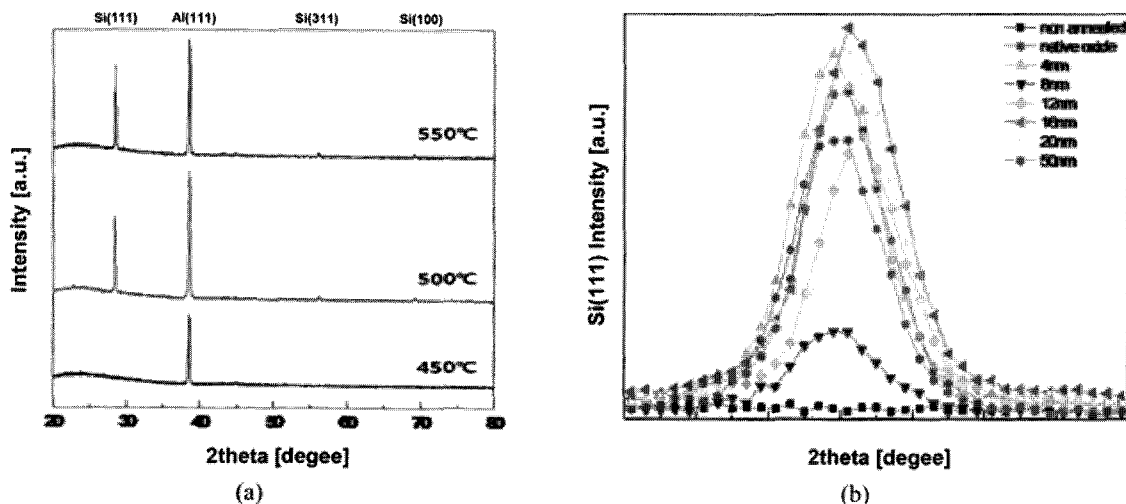


Fig. 5. XRD data of the pc-Si grain produced by AILLE process (a) annealing conditions 450°C, 500°C, 550°C for 150 min with Al₂O₃ layer thickness of 16 nm, (b) Si(111) peak intensity of various Al₂O₃ layer thickness at 550°C for 150 min.

전자현미경 사진이다. 산화막 두께가 두꺼워질수록 결정 사이의 홈(pore)의 크기와 결함(defect) 정도가 증가함을 볼 수 있으며, 10~16 nm의 산화막 시편에서 결함이 가장 작은 결과를 얻었다. 이는 AIC 공정에 영향을 미치는 산화막의 기능에 의한 결과이기 보다는, 산화막 두께

에 의해 AIC 공정이 지연 됨에 기인하는 것으로 볼 수 있으며, 20 nm 두께 이상의 산화막 시편의 경우, 열처리를 더 오래하여, 막 결함을 좀 더 줄일 수 있으나, 주어진 AIC 조건(실험 구조)하에서는 현재의 10~16 nm의 산화막 시편 결과보다 더 우수한 결정막을 기대하기는

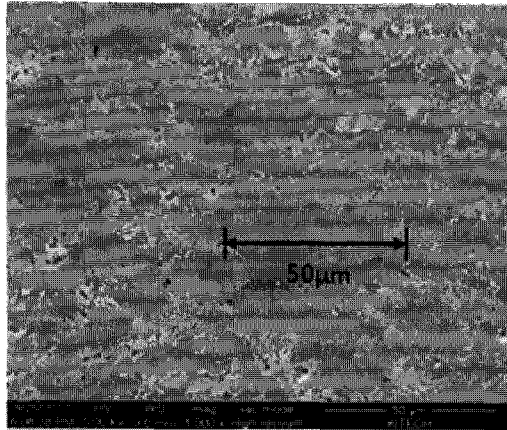
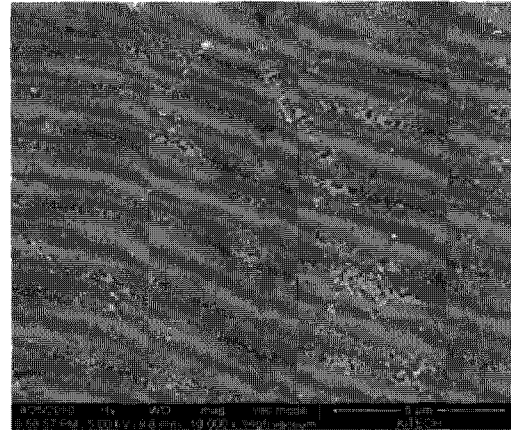
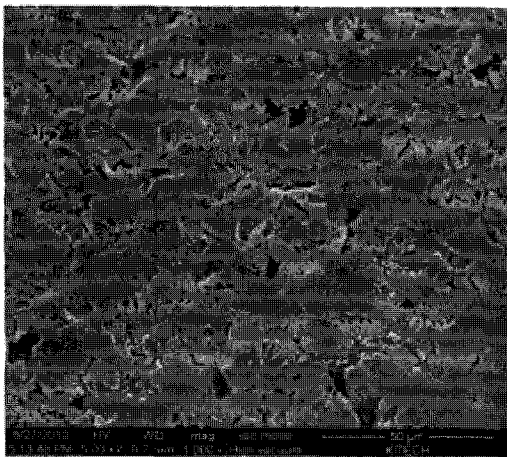
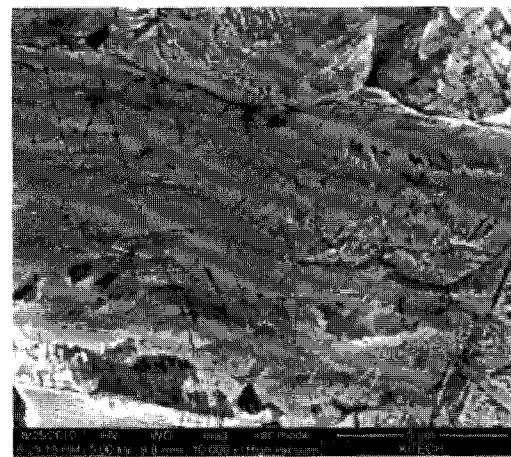
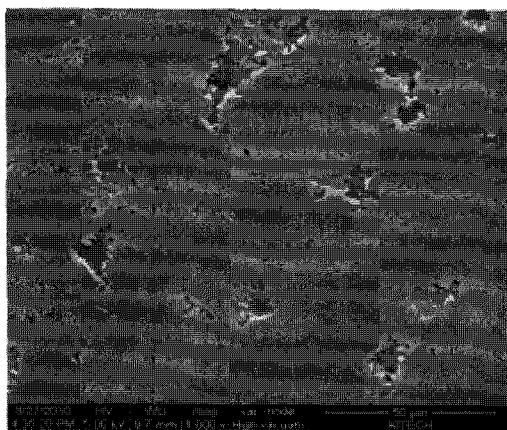
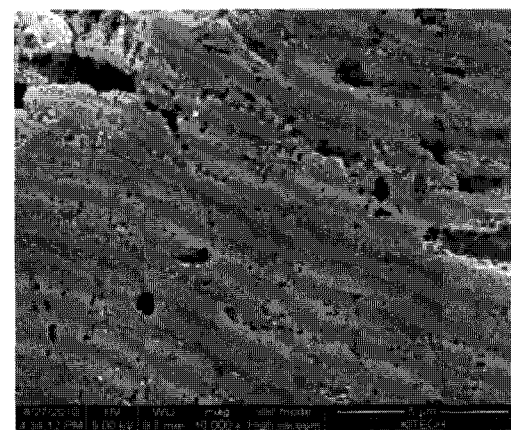
(a1) $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 16\text{nm}$ (b1) $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 16\text{nm}$ (a2) $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20\text{nm}$ (b2) $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20\text{nm}$ (a3) $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 50\text{nm}$ (b3) $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 50\text{nm}$

Fig. 6. SEM images for the various Al_2O_3 layer thicknesses ($t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$). (a) with magnification $1000\times$ (b) with magnification $10000\times$ at the annealing conditions of 550°C and 150 min.

어려울 것으로 생각된다.

전자현미경과 광학현미경 관찰에 의한 결정립(grain) 크기는 약 50 μm 이상으로 보여지나(Fig. 6a1), EBSD 측정 결과에 의하면 이러한 결정립은 다시 미소결정(sub-grain)들로 구성되어 있고, 미소결정의 평균 크기는

대략 10 μm 정도로 분석되었다(Fig. 7a-c). Fig. 7에 EBSD 분석 결과를 나타내었으며, 50 $\mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$ 범위를 스캔하였다. Fig. 5(a)의 XRD 분석결과에서는 Si(100) 방향의 성장이 미약하게 나타났었지만, EBSD 분석결과 (100)방향과 (111)방향이 모두 나타났다. 이는 XRD의

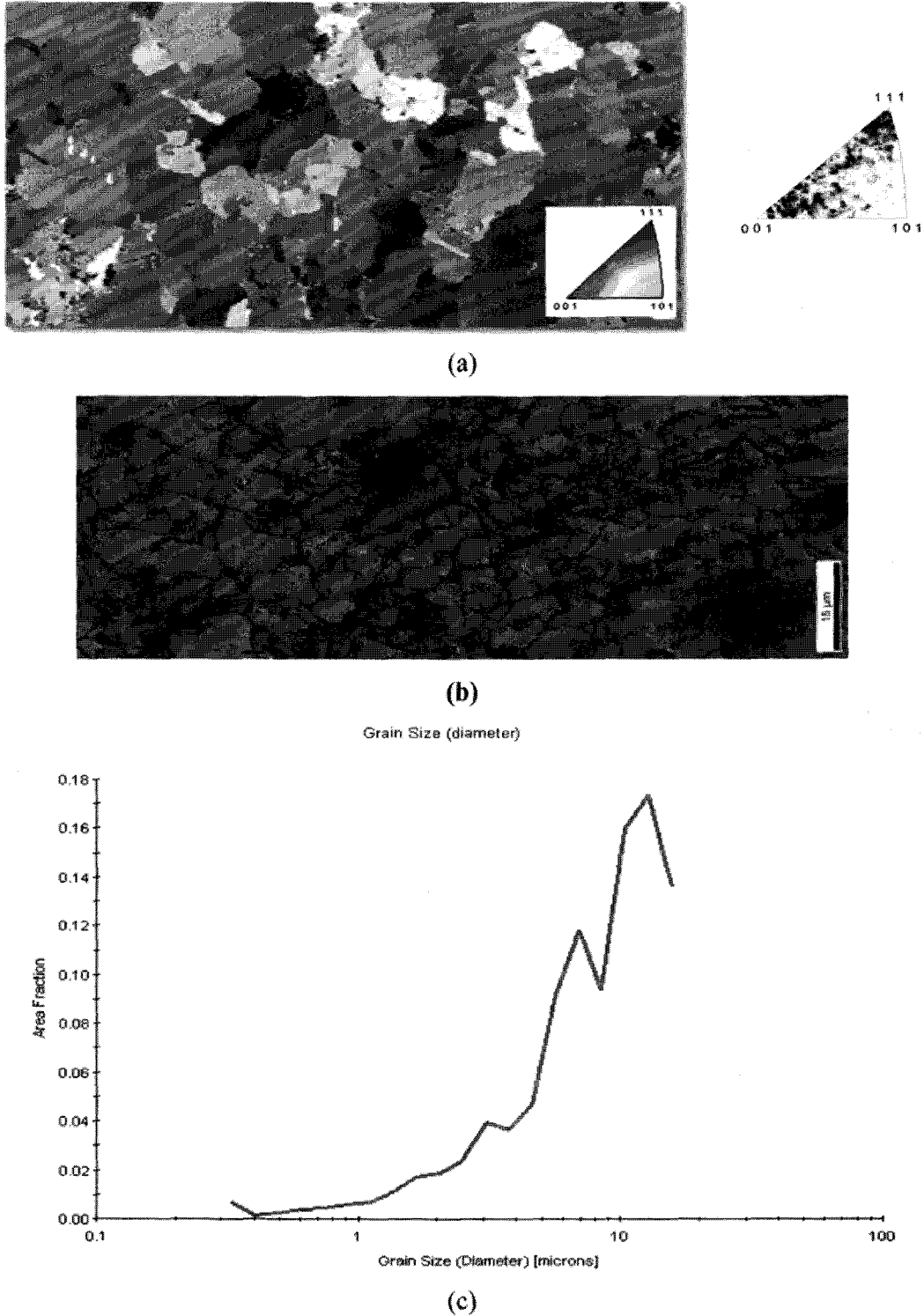


Fig. 7. EBSD analysis for the Al_2O_3 layer thickness of 16 nm (a) Crystalline orientation map of the grains and inverse pole figure (001), (b) map of the twins and pole figure (001), (c) grain size distribution.

스캔범위 보다 EBSD의 스캔범위가 더 미소부위 측정인 점과 EBSD가 결정분포를 더 상세히 보여준다는 점을 감안하면, 생성된 막 전체적으로는 (111)방향이 우세하나 부분적으로 (100)방향의 결정립이 형성되었음을 보여주고 결과이다. Fig. 7(a)는 inverse pole figure map이고, (b)는 misorientation angle map (red: 2~5°, green: 5~15°, blue: 15~180°)이며, (c)는 결정립 크기 분포도이다.

실험결과, 다결정 실리콘 씨앗층제조를 위한 적절한 산화막 두께와 공정조건을 찾을 수 있었으며, 향후 더 세부적인 특성연구를 위해, 공정 조건에 따른 미세결함 (intra-grain defect)에 대한 특성평가가 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화막 두께를 변화시켜 결정립의 크기 및 결함특성을 조절하고자 하였으며, 비정질 실리콘의 결정화를 ALLILE 방법을 이용하여 450°C, 500°C, 550°C 150분간 열처리하여 다결정실리콘 박막을 제작하였다. 550°C 열처리 조건에서는 7개의 시료 모두 결정화가 적절하게 이뤄졌으나, 500°C 이하에서는 산화막 두께가 증가할수록 결정화 정도가 부족하다고 판단되었다. 실험결과 550°C 150분 열처리 조건에서 산화막의 두께가 16 nm일 때 가장 높은 Si(111) 방향 결정화 강도를 나타냈고, 가장 적은 결함특성을 나타냈다. 이때의 미소결정 평균크기는 10 µm 정도였다.

실험결과를 바탕으로 산화막이 결정립 및 결함 특성을 조절할 수 있는 변수가 될 수 있음을 확인하였고, 최적

화된 씨앗층을 바탕으로 고품질의 다결정 박막을 제작할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] A. Feltrin, A. Freundlich, "Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics", *Renewable Energy* 33 (2008) 180.
- [2] K.R. Catchpole, M.J. McCann, K.J. Weber and A.W. Blakers, "A Review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 2: Foreign substrates", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001) 173.
- [3] C. Spinella et al., "Crystal grain nucleation in amorphous silicon", *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5383.
- [4] L. Xu et al., "High-performance thin- silicon-film transistors fabricated by double laser crystallization", *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 034508-1.
- [5] I. Gordon, L. carnell, D.V. Gestel, G. Beaucarne and J. Poortmans, "8 % efficient thin-film polycrystalline-silicon solar cells based on aluminum-induced crystallization and thermal CVD", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15 (2007) 575.
- [6] S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Huebner, M. Muske, B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M.S. Pollach, P. Schattenschneider and W. Fuchs, "Large-grained polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells", *Thin Solid Films* 7 (2008) 511.
- [7] L. Carnel, I. Gordon, D.V. Gestel, G. Beaucarne and J. Poortmans, "Efficient solar cells based on fine-grained polysilicon", *Thin Solid Films* 516 (2008) 6839.
- [8] G. Ekanayake, T. Quinn and H.S. Rechal, "Large-grained poly-silicon thin films by aluminium-induced crystallization of microcrystalline silicon", *Journal of Crystal Growth* 293 (2006) 351.