

## 역 알루미늄 유도 결정화 공정을 이용한 실리콘 태양전지 다결정 시드층 생성

최승호 · 박찬수 · 김신호 · 김양도<sup>†</sup>

부산대학교 재료공학부

### Fabrication of Poly Seed Layer for Silicon Based Photovoltaics by Inversed Aluminum-Induced Crystallization

Seungho Choi, Chansu Park, Shinho Kim and Yangdo Kim<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

(2012년 3월 5일 접수 : 2012년 3월 29일 최종수정 : 2012년 3월 30일 채택)

**Abstract** The formation of high-quality polycrystalline silicon (poly-Si) on relatively low cost substrate has been an important issue in the development of thin film solar cells. Poly-Si seed layers were fabricated by an inverse aluminum-induced crystallization (I-AIC) process and the properties of the resulting layer were characterized. The I-AIC process has an advantage of being able to continue the epitaxial growth without an Al layer removing process. An amorphous Si precursor layer was deposited on Corning glass substrates by RF magnetron sputtering system with Ar plasma. Then, Al thin film was deposited by thermal evaporation. An SiO<sub>2</sub> diffusion barrier layer was formed between Si and Al layers to control the surface orientation of seed layer. The crystallinity of the poly-Si seed layer was analyzed by Raman spectroscopy and x-ray diffraction (XRD). The grain size and orientation of the poly-Si seed layer were determined by electron back scattering diffraction (EBSD) method. The prepared poly-Si seed layer showed high volume fraction of crystalline Si and <100> orientation. The diffusion barrier layer and processing temperature significantly affected the grain size and orientation of the poly Si seed layer. The shorter oxidation time and lower processing temperature led to a better orientation of the poly-Si seed layer. This study presents the formation mechanism of a poly seed layer by inverse aluminum-induced crystallization.

**Key words** photovoltaics, I-AIC, poly crystalline silicon.

## 1. 서 론

태양전지 시장은 이산화탄소 절감을 비롯한 세계적인 환경 보호 정책에 의해 지난 10년간 급격한 성장을 이루었다. 현재 태양전지 시장은 결정질 웨이퍼 기반 실리콘 태양전지가 시장의 약 90%를 차지하는데<sup>1)</sup> 원재료의 높은 가격과 재료 수급의 어려움으로 인해 가격 경쟁력을 갖추기 어려운 실정이다. 태양전지 시장 성장을 위해서는 생산비의 절감이 필요한데, 초박형 결정질 실리콘 태양전지와 같이 실리콘 웨이퍼 두께를 줄이는 방법은 비용 절감에 있어서 효과적인 방법이다. 단결정 실리콘 웨이퍼 두께를 47  $\mu\text{m}$ 로 줄여서 21.5%의 효율을 가지는 태양전지가 이미 보고 되었으며,<sup>2)</sup> 박막공정을 이용한 비정질 실리콘 태양전지도 연구개발을 거쳐 산업화 단계에 도달해있다. 에피택시얼 성장(epitaxial growth)을 이용한

다결정 실리콘 박막은 결정질의 품질과 박막공정의 가격 경쟁력을 가지고 있어 많은 관심을 받고 있다.

일반적인 다결정 실리콘 박막 제조 방법으로는 고상결정화법(solid phase crystallization, SPC)<sup>3)</sup>과 레이저 결정화법(laser crystallization, LC)<sup>4)</sup>이 있으며, SPC의 경우 600°C 이상 온도로 24시간 이상 유지할 때 결정화가 일어난다.<sup>5)</sup> 금속 유도 결정화법(metal-induced crystallization, MIC)<sup>6,7)</sup>을 이용한 에피택시얼 성장법은 SPC법에 비해 결정 성장 속도가 빠르며, LC법에 비해 낮은 온도에서 공정이 진행되므로 산업적인 측면에서 장점을 가지고 있다. 알루미늄 유도 결정화법(aluminum-induced crystallization, AIC)은 577°C의 공정점 온도 이하에서 이종 기판 위에 다결정 실리콘층을 생성할 수 있고, SPC 온도보다 낮은 온도(600°C 이하)에서도 공정이 가능하다.<sup>8)</sup> 비정질 실리콘은 알루미늄과 접촉했을 때 공정점 온도 이하에서 계면을 통한 확산이 일어나는데, 확산을 통해 금속 내부로 침투한 실리콘 원자는 금속 층 내부에서 실리콘 핵을 형성하게 되고, 지속적인 확산은 핵을 성장시켜 다

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr (Y. Kim)

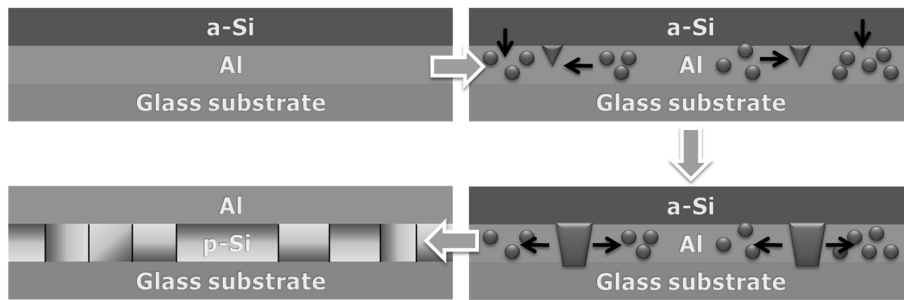


Fig. 1. Schematic view of the metal-induced layer exchange process based on the model proposed by Nast and Wenham.<sup>14)</sup>

결정 실리콘 층을 만든다.<sup>6)</sup> 이는 Fig. 1에 간략히 나타내었다. AIC 공정을 통해 형성된 다결정 실리콘박막이 에피택시얼 성장을 위한 시드층으로 사용되기 위해서는 큰 결정립, 낮은 결함 밀도 그리고 특정 면 배향으로의 조절이 필요하다. 특히, 시드층 표면 배향은 격자 내부 결함 밀도와 박막 구조 특성에 영향을 미치는데,<sup>1,9,10)</sup> <100> 배향의 경우, <110>, <111>과 비교하여 내부 결함이 적어 캐리어 이동도가 우수하므로 에피택시얼 성장 시 선호된다.

AIC 공정은 다결정 실리콘 층이 알루미늄 아래 생성되어, 화학 기계적 연마(Chemical-mechanical polishing, CMP)를 이용한 알루미늄 층의 제거가 필요하다. 본 연구에서는 다결정 실리콘 시드층의 생성 후 잔류 알루미늄의 제거 공정이 필요없이 연속적인 에피택시얼 성장이 가능한 역 알루미늄 유도 결정화(Inverse aluminum-induced crystallization, I-AIC) 공정을 사용하여 다결정 실리콘 시드층을 형성하고, 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

I-AIC 공정에 사용된 시편의 기판으로는 유리 기판 (corning glass)이 사용되었으며, 기판을 아세톤 용액에 담

근 후 초음파 세척(Ultrasonic cleaner)과 가열을 통해 불순물을 제거하고, 메탄올 용액에서도 동일하게 진행하였다. 그리고 고순도 탈이온수(deionized water)를 이용하여 시편의 정전기를 없애주는 것은 물론 시편에 잔류하는 아세톤과 메탄올을 제거하고, 고순도 질소(99.999%)를 불어 건조하였다.

RF 마그네트론 코스퍼터링을 이용하여 약  $5 \times 10^{-7}$  Torr의 초기 압력에서 Ar 유량 30 sccm, 공정 압력 1.5 mTorr로 상온에서 증착하여 비정질 실리콘막을 제조하였다. 증착된 실리콘막을 자연 산화를 통해 산화방지막(SiO<sub>2</sub>)을 형성한 뒤, 열증착법으로 알루미늄막을 증착하였다. 시편은 고순도 질소 분위기에서 450~550°C 온도 범위에서 알루미늄과 실리콘 층이 모두 교환될 때까지 열처리를 하였다. I-AIC 시편의 구조는 Fig. 2와 같고, 각 시편에 대한 조건은 Table 1에 나타내었다.

열처리 공정 후, 비정질 실리콘의 결정화 여부와 결정 분율을 X선 회절 분석법(X-ray diffraction)과 라만 분광법(Raman)을 통해 확인하였다. 또한 열처리 온도(450, 500, 550°C)와 산화막 형성을 위해 공기 중에 노출시키는 시간(10분, 60분)에 따른 다결정 실리콘의 결정립 크기와 표면 배향을 확인하기 위해 후방 산란 전자 회절법(EBSD: electron backscattering diffraction)을 이용하였다.

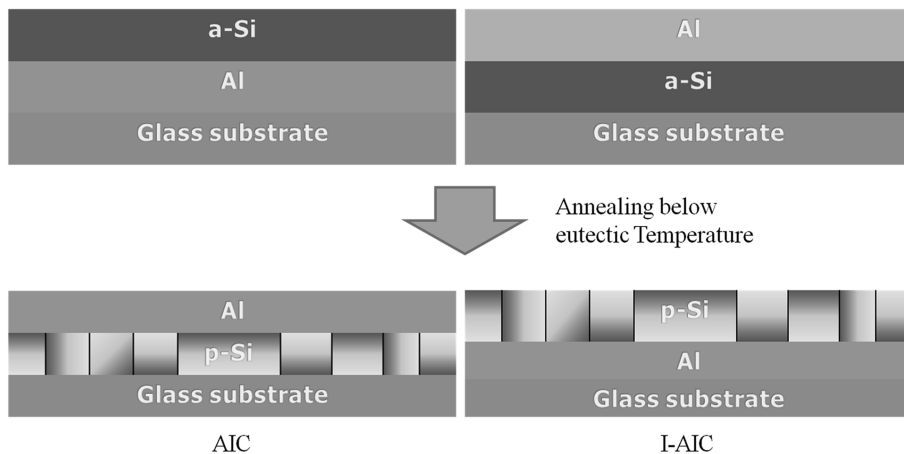


Fig. 2. Schematic illustration of the AIC and I-AIC process.

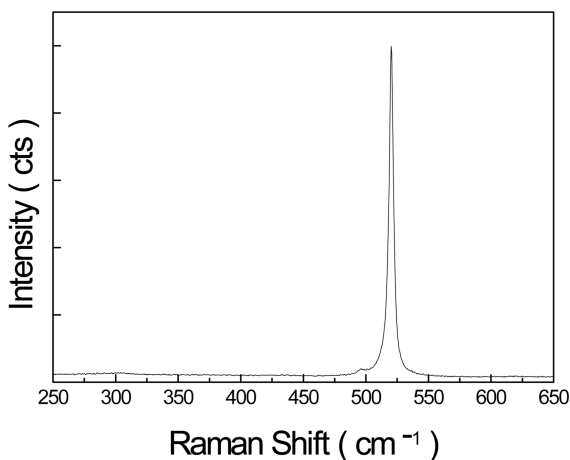
**Table 1.** Sample condition.

Sample No.	Silicon Thickness (nm)	Exposure time (min.)	Aluminum Thickness (nm)	Annealing temperature (°C)
(a)		10		450
(b)		60		450
(c)	300	10	240	500
(d)		60		500
(e)		10		550
(f)		60		550

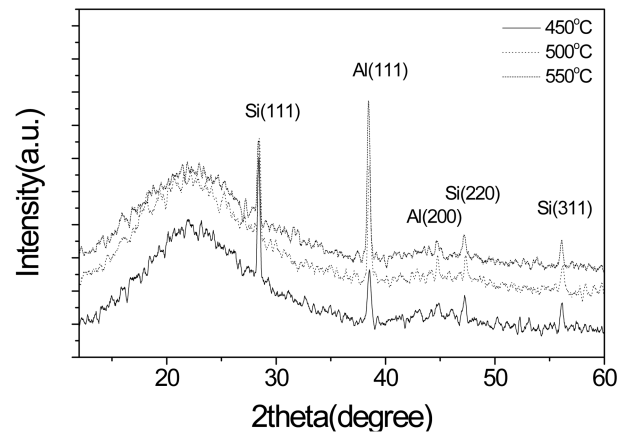
### 3. 결과 및 고찰

라만 분광법은 박막 내부의 결정성과 결정 분율을 확인하는데 사용된다. Fig. 3은 증착된 비정질 실리콘이 산화시간 10분, 450°C의 열처리 공정 후 생성된 다결정 실리콘 시드층의 라만 분석 결과이다. 약 520 cm<sup>-1</sup>의 피크에서 결정질 실리콘의 LO/TO 모드에 관한 스펙트럼이 나타났다. 520 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 뚜렷하고 대칭적인 라만 피크는 I-AIC를 통해 실리콘 박막이 비정질상에서 다결정상으로 전이된 것을 의미한다. 또한 480 cm<sup>-1</sup>에서 형성되는 비정질 실리콘의 피크가 거의 관찰되지 않은 것으로 보아 결정분율이 매우 높다는 것을 알 수 있는데,<sup>11)</sup> 이때 결정분율은  $I_c / (I_c + I_a)$  으로 정의되며, 본 시편에서는 0.98의 값을 나타내었다.

Fig. 4는 비정질 실리콘 막과 알루미늄 막의 두께, 그리고 산화시간을 10분으로 고정시킨 동일한 조건에서 열처리 온도를 450, 500, 550°C로 변화시켜 그에 따른 X선 회절 스펙트럼을 분석한 결과이다. 28, 47, 56°에서 각각 (111), (220), (311)의 실리콘 피크가 나타났고, 38, 44°에서 (111), (220) 면을 가지는 알루미늄 피크를 확인하였다. 실리콘 피크의 높은 강도와 좁은 반가폭을 통해 I-AIC



**Fig. 3.** Typical Raman scattering spectrum of the films obtained after annealing.

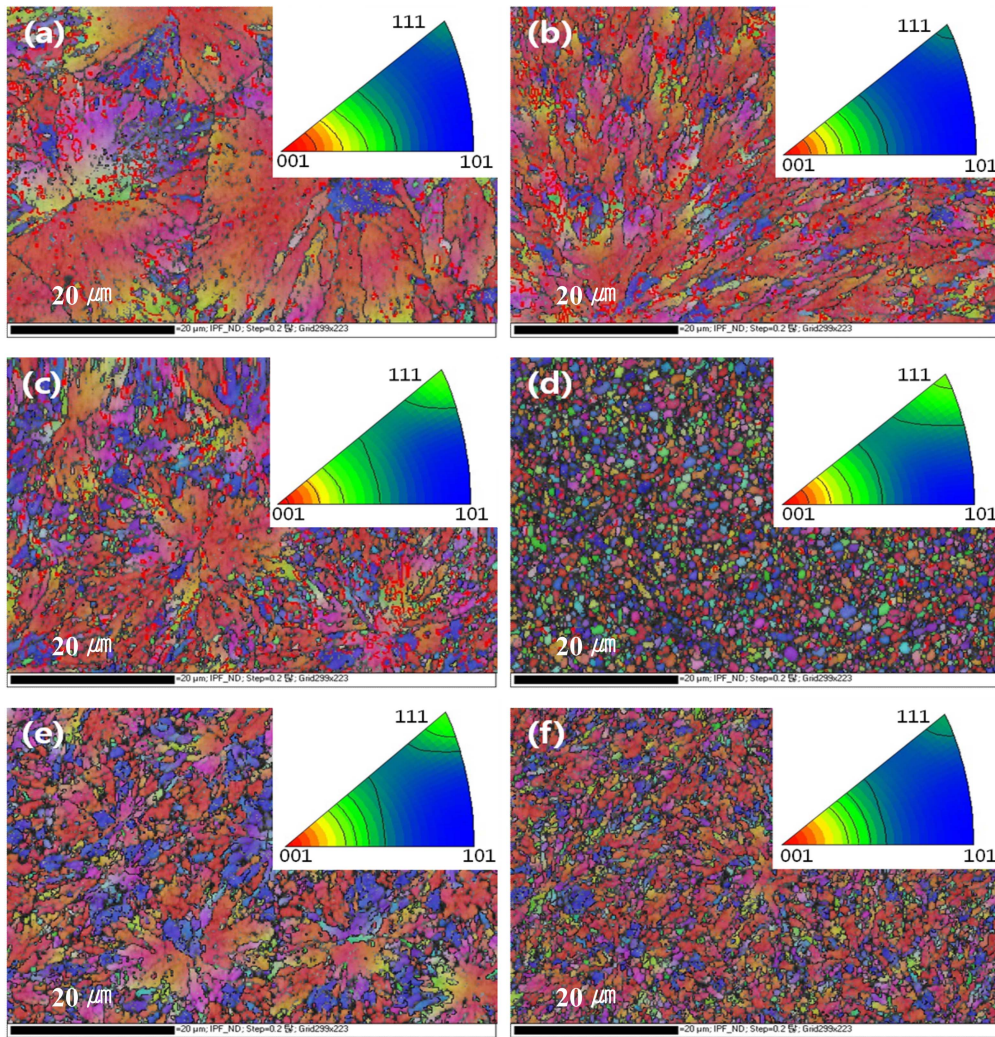


**Fig. 4.** XRD patterns of the films obtained after annealing at different temperatures.

공정 이후 비정질 실리콘이 다결정 실리콘으로 전이한 것을 확인 할 수 있었고, 이는 라만 분광법 분석결과와 일치한다. 일반적으로 박막의 경우 저각 입사 XRD를 사용하지만, 본 실험은 일반적인 XRD를 사용하여 피크 위치를 이용한 성분 분석은 가능했지만, 기판과 하부 알루미늄 층의 영향을 완전히 배제할 수 없었으므로 표면 배향에 대한 자세한 분석을 할 수 없었다. 따라서, 정확한 표면 배향을 확인을 위해 EBSD분석을 실시하였다.

Fig. 5는 열처리 온도와 산화시간에 따른 다결정 실리콘 시드층의 EBSD분석결과이다. Fig. 5(a) 와 (b)는 450°C에서 I-AIC를 진행하였고, 산화시간을 각각 10분과 60분으로 달리 하였다. 두 시편은 대체로 <100> 배향이 관찰되었고, 크기 또한 균일하였다. 다만, 산화시간이 10분인 시편이 60분에 비해 더 큰 결정립(10 μm < d < 30 μm)을 가졌다. 500°C와 550°C에서 I-AIC를 진행한 경우도 유사한 결과를 보였다. 하지만 온도가 증가할수록 <100> 배향의 분포가 감소하는 것을 확인할 수 있고, 결정립의 크기도 작아졌다. 500°C의 경우 산화시간이 짧을 때(Fig. 5(c)), 비교적 큰 결정립을 가지지만(10 μm 이상), <100> 배향이 줄어들고 <101> 배향이 증가하였다. 하지만 산화시간이 60분일 때(Fig. 5(d)), 표면 배향은 균일하지 않고 결정립 크기 또한 매우 줄어들었다. 이러한 현상은 550°C에서 더욱 뚜렷이 나타난다. 산화시간이 10분일 때 결정립 크기는 약 5 μm의 크기를 가지고, 표면배향이 불균일하였다(Fig. 5(e)). 또한 산화시간이 증가하였을 때는 Fig. 5(f)와 같이 결정립 크기가 매우 줄어들었다. 이를 통해 동일한 공정온도의 경우 산화시간이 짧을수록, 동일한 산화시간에서는 공정온도가 낮을수록, 결정립이 크고 <100> 배향의 분포가 많은 것을 확인하였다.<sup>12,13)</sup>

위 실험 결과에 대한 원인은 다음과 같이 해석할 수 있다. I-AIC공정이 진행될 때, 실리콘 원자는 표면 산화막을 뚫고 알루미늄 층으로 확산하여 핵을 생성하고, 계



**Fig. 5.** Electron backscatter diffraction (EBSD) maps of the surface of poly-Si films formed by the I-AIC process for various exposure times and annealing temperatures; (a) and (b) were annealed for 10 and 60 minutes at 450°C, (c) and (d) were annealed for 10 and 60 minutes at 500°C, at last (e) and (f) were annealed for 10 and 60 minutes at 550°C.

속적인 확산을 통해 다결정 실리콘으로 성장하게 된다.<sup>13)</sup> 고온에 의한 열적 활성화 에너지가 높을 때 확산속도는 빨라지고, 알루미늄 층 내 다양한 자리에서 핵 생성이 일어나서, 결정립 크기는 작아지게 된다. 또한 높은 활성화 에너지는 표면적을 감소시키는 방향으로 성장을 일으키는데, 실리콘의 경우 <100> 보다 표면적이 큰 <111>, <101> 방향으로 성장하게 된다.<sup>15)</sup> 그러므로 공정온도가 높아질수록 <100> 배향은 줄어들고 결정립 크기 또한 작아지게 된다.

표면 산화막은 확산을 제어하는 역할을 하는데 AIC공정에서 사용되는 산화알루미늄층은 확산속도를 떨어뜨리며, 두꺼울수록 확산을 방해하여 높은 온도에서도 <100>의 큰 결정립을 만들 수 있게 한다.<sup>16)</sup> 하지만 본 실험에서 사용된 I-AIC공정의 이산화규소막의 경우 두께가 두꺼울수록 더 작은 결정립 크기를 가지는데, 이는 이산화

규소 층이 실리콘 원자 확산을 촉진시키는 역할을 한 것으로 사료된다. 이산화규소 내부 실리콘 원자는 알루미늄 층과 만날 때 알루미늄 층으로 확산되고, 이산화규소 층 내부에 실리콘 공공을 만든다. 실리콘 원자는 실리콘 간 결합보다 산소와의 결합 에너지가 더 높으며, 확산은 농도 구배에 의해 발생하므로, 실리콘 공공은 실리콘 원자에 의해 채워진다. 그리고, 공공에 채워진 원자는 알루미늄 층으로 다시 확산하여 들어가 AIC를 촉진시키는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

I-AIC공정을 이용하여 실리콘 태양전지용 시드층 사용을 위한 다결정 실리콘을 제조하였다. 본 연구를 통해 I-AIC 공정에서 SiO<sub>2</sub> 산화층 생성에 필요한 산화시간이 다

결정 실리콘 시드 층의 결정립 크기 및 배향에 중요한 변수임을 확인하였다. 또한 XRD, Raman 분석을 통해 비정질 실리콘이 열처리 후 결정질 실리콘으로 변하는 것을 확인하였으며, EBSD 분석을 통해 산화시간을 10분, 열처리 온도를 450°C로 하는 시편에서 <100>의 표면 배향이 가장 많이 나타나고 20 µm 이상의 결정립 크기를 가지는 것을 관찰하였다. 실험결과를 바탕으로 열처리 온도가 낮고, 산화층 산화시간이 짧을수록 에피택시얼 성장에 적합한 <100> 배향을 가지는 태양전지 시드층 사용을 위한 결정질 실리콘이 생성되는 것을 확인하였다.

### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

### 참 고 문 헌

1. S. Gall, C. Becker, K. Y. Lee, T. Sonthheimer and B. Rech, *J. Cryst. Growth*, **312**, 1277 (2010).
2. J. Zhao, A. Wang, S. R. Wenham and M. A. Green, in *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Nice, France, 23-27 October 1995) p.1566.
3. R. B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht and V. Gross, *Sol Energ. Mater. Sol. Cell.*, **46**, 147 (1997).
4. K. Ishikawa, M. Ozawa, C. H. Oh and M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 731 (1998).
5. R. B. Iverson and R. Reif, *Mater. Lett.*, **5**(10), 393 (1987).
6. O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier, A. B. Sproul and S. R. Wenham, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(22), 3214 (1998).
7. W. J. Hwang, I. S. Kang, S. K. Lim, B. I. Kim, J. M. Yang, C. W. Ahn and S. K. Hong, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(9), 507 (2008) (in Korean).
8. S. R. Herd, P. Chaudhari and M. H. Brodsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 309 (1972).
9. B. Gorka, P. Dogan, I. Sieber, F. Fenske and S. Gall, *Thin Solid Films*, **515**, 7643 (2007).
10. P. Dogan, E. Rudigier, F. Fenske, K. Y. Lee, B. Gorka, B. Rau, E. Conrad and S. Gall, *Thin Solid Films*, **516**, 6989 (2008).
11. Ö. Tüzün, A. Slaoui, C. Maurice and S. Vallon, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, **99**(1), 53 (2010).
12. E. Pihan, A. Focsa, A. Slaoui and C. Maurice, *Thin Solid Films*, **511-512**, 15 (2006).
13. D. Crespo, T. Pradell, N. Clavaguera and M. T. Clavaguera-Mora, *Mater. Sci. Eng.*, **238**, 160 (1997).
14. O. Nast and S. R. Wenham, *J. Appl. Phys.*, **88**, 124 (2000).
15. Y. Wada and S. Nishimatsu, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1499 (1978).
16. J. Schneider, J. Kelen, M. Muske, A. Schöpke, S. Gall and W. Fuhs, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (Osaka, Japan, May 2003) p.106.