<학술논문> **DOI http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2012.36.10.1019** ISSN 1226-4881

비정질 실리콘 박막의 알루미늄 직접 가열 유도 결정화 공정§

박지용*· 이대건*· 문승재*†
* 한양대학교 기계공학부

Direct-Aluminum-Heating-Induced Crystallization of Amorphous Silicon Thin Film

Ji-Young Park*, Dae-Geon Lee* and Seung-Jae Moon*†
* Dept. of Mechanical Engineering, Hanyang Univ.

(Received May 31, 2012 ; Revised August 8, 2012 ; Accepted August 9, 2012)

Key Words: Solar Cell(태양전지), Aluminum Induced Crystallization(알루미늄 유도 결정화), P-Doped Silicon(p형 반도체), Porous Silicon(다공성 실리콘), Thermal Imaging(열화상 카메라 온도)

초록: 본 연구에서는 새로운 알루미늄 유도 결정화 공정을 제안하였다. 알루미늄 박막에 직접 3 A 의 정전류를 인가하여 1 cm × 1 cm 넓이의 두께 200 nm 비정질 실리콘 박막을 수십 초 내에 결정화하는 방법이다. 결정화된 다결정 실리콘 박막은 520 cm^{-1} 에서의 라만 분광 피크를 통해 확인할 수 있었다. 공정 후, 알루미늄이 식각된 다결정 실리콘 박막은 다공성 구조임을 SEM 을 통하여 확인할 수 있었다. 또 한, 이차이온질량분석(secondary ion mass spectroscopy)에서 알루미늄 농도가 10^{21} cm^{-3} 으로 헤비 도핑된 것을 확인 할 수 있었으며, 실시간으로 측정된 열화상 카메라의 결과를 통해 결정화는 820 K 근처에서 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this research, a novel direct-aluminum-heating-induced crystallization method was developed for the purpose of application to solar cells. By applying a constant current of 3 A to an aluminum thin film, a 200-nm-thick amorphous silicon (a-Si) thin film with a size of 1 cm × 1 cm can be crystallized into a polycrystalline silicon (poly-Si) thin film within a few tens of seconds. The Raman spectrum analysis shows a peak of 520 cm^{-1}, which verifies the presence of poly-Si. After removing the aluminum layer, the poly-Si thin film was found to be porous. SIMS analysis showed that the porous poly-Si thin film was heavily p-doped with a doping concentration of 10^{21} cm^{-3}. Thermal imaging shows that the crystallization from a-Si to poly-Si occurred at a temperature of around 820 K.

1. 서 론

비정질 실리콘 박막은 쉽게 얻을 수 있는 반면에 전자의 이송도가 작아, 박막 트랜지스터, 태양전지 등의 전자 장치로의 적용은 적합하지 않다. 따라서, 전자 이송도 및 전기적 안정성 확보를 통한 전자 장치로의 적용을 위해, 기판 위에 증착된 비정질 실리콘은 다결정 실리콘 박막으로의 결정화 과정을 필요로 한다. 일반적으로 결정화 방법으로 고상 결정화(solid phase crystallization, SPC), 레이저 결정화(laser induced crystallization, LIC), 금속 유도 결정화(metal induced crystallization, MIC)와 줄 열 유도 결정화(joule heating induced crystallization, JIC) 등이 연구되었다.

고상 결정화 방법은 기판 위에 증착된 비정질 실리콘 박막을 가열로에서 700℃ 이상으로 24 시간 이상으로 열처리하여 재결정화 하는 방법이다. 이 방법은 연화점이 600~680℃인 저가의 유리기판의 사용이 불가능하며, 오랜 시간 열처리를 해도 1 μm 이상의 결정립을 얻기 어려운 단점이 있다.[1,2]

레이저 유도 결정화는 나노 초 이하의 조사시간을 이용하여 비정질 실리콘 박막을 가열하므로, 결정화 시 열 확산 길이를 줄여 유리기판으로의 손상을 최소화 할 수 있으며, 고상 결정화와 비교하여 결함이 적고 상대적으로 큰 결정립을 얻을 수 있다.[3] 하지만 복잡한 광학계가 요구되며, 대량생산에 효율적이지 못하다.

줄 열 유도 결정화는 비정질 실리콘 박막 위에 박막 전도층을 증착하고, 전계를 수 마이크로 초

§ 이 논문은 2012 년도 대한기계학회 마이크로/나노공학 부문 춘계학술대회(2012. 5. 17.-18., KIMM) 발표논문임
† Corresponding Author, smoon@hanyang.ac.kr
© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

동안 인가하여 비정질 실리콘을 녹는점 근처인 1350K 까지 가열하여 재결정화 하는 공정이다. 이 방법은 10 μm 이상의 큰 결정립을 얻을 수 있으며, 짧은 전계 인가 시간을 통해 유리기판의 손상을 최소화 할 수 있다. 하지만 대면적 생산을 위해서는 상당히 큰 전원을 필요로 한다.[4]

알루미늄 유도 결정화 방법은 위의 방법들과 다르게 결정화 온도를 알루미늄과 실리콘의 공융점인 577 ℃ 이하로 낮출 수 있는 방법이며, 일반적으로 가열로에서 500 ℃, 30 분 ~ 1 시간 동안 열처리를 진행한다.[5] 이러한 결정화 온도가 떨어지는 이유는 비정질 실리콘과 알루미늄이 접촉하게 되면, 알루미늄이 실리콘의 강한 공유 결합을 약화시키기 때문이다.[6,7] 이 방법은 저가의 유리기판에서 결정화와 대면적 생산이 가능하나, 알루미늄으로 높게 도핑되는 현상을 피할 수 없어 직접적으로 태양전지의 흡수층 으로는 이용되지 못하며, 후에 저온 에피탁시를 위한 씨앗층으로 사용되어 태양전지 제작에 응용된다.[8]

본 논문에서는 기존의 가열로에서 500℃, 30 분~1 시간 동안 진행되던 알루미늄 유도화 공정의 공정시간을 40 초로 줄일 수 있는 방법을 처음으로 제안하였다. 알루미늄 유도화 공정과 같은 알루미늄/비정질 실리콘/유리기판으로 제작된 시편 구조의 알루미늄 박막에 3 A 의 전계를 인가하여 결정화를 진행하였다. 본 연구에서 제작된 다결정 실리콘의 구조는 다공성 구조인데, 이는 이전의 알루미늄 유도 결정화 공정을 통한 초 친수성 소재 제작,[9] 나노와이어 성장,[10] 태양전지 표면 텍스쳐링[11]으로의 응용에 보다 효과적으로 응용될 것으로 예상된다.

2. 실험 및 결과분석

2.1 실험

2.1.1 실험 구성

본 연구에서 사용된 시편은 Fig. 1 과 같이 500μm 두께의 Eagle XG 유리기판 위에 200 nm 두께의 비정질 실리콘 박막을 PECVD 로 증착하고, 그 위에 200 nm 두께의 알루미늄 박막을 Sputtering 하여 준비하였다. 준비된 시편을 1 cm × 3 cm 로 다이싱 하였으며, 시편의 양 단에는 1 cm × 1 cm 크기의 전계를 인가하기 위한 전극을 부착하였다.

열화상 카메라를 통해 시편의 뒤에서 실시간 온도를 측정하였다. 사용된 열화상 카메라는 분해능 50 mK, 정확도가 2 %인 FLIR 사의 T360 모델이었다. 또 한, 실시간 전류 측정을 위하여 Agilent 사의 34330 A 모델 분류기를 사용하였다.

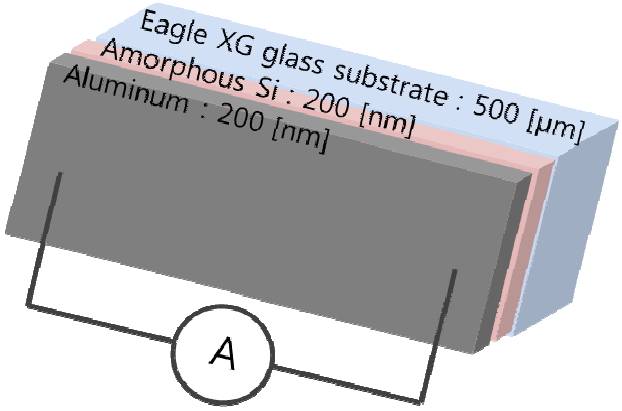

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

2.1.2 실험 방법

먼저, 본 연구에서 제안한 방법과 기존의 가열로에서 열처리하는 방법을 비교하기 위하여, 시편을 질소 기체로 채운 가열로에서 1 시간 동안 열처리하여 비교군을 형성하였다. 그리고 새로운 시편에 3 A 의 정전류 단일 펄스를 각각 40 초 동안 인가하여 결과를 비교하고 분석하였다. 결과분석은 결정화를 판단하기 위한 라만 분광분석, 결정화 형상을 파악하기 위한 SEM, 다결정 실리콘의 알루미늄 도핑 정도를 파악하기 위한 이차 이온 질량 분석, 공정 후 층 바뀜 현상 확인 및 알루미늄 식각의 정도 파악을 위한 오제이 전자분광분석이 사용되었다.

2.2 결과분석

2.2.1 가열로 열처리와의 비교

Fig. 2 는 질소 기체로 이루어진 가열로 안에서 500 ℃, 1 시간 동안 열처리 한 시편과 알루미늄 박막에 정전류 3 A 를 40 초 동안 인가한 시편에서 측정된 라만 분광분석 결과이다. 두 시편 모두, 열처리 후 인산에서 5 분 동안 알루미늄 습식 식각을 진행하고 라만 분광분석을 측정하였다.

두 시편의 라만 분광분석 측정결과에서 반값 전폭과 520 cm^{-1} 에서의 피크 값이 같은 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 직접 알루미늄 가열 유도 결정화 방법이 기존의 가열로 결정화와 결정화 정도에 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있었다.

2.2.2 알루미늄 직접 가열 유도 결정화

본 실험에 앞서 확산을 배제한 간단한 열전도 방정식 수치해석을 통하여, 1 분 이내에 알루미늄

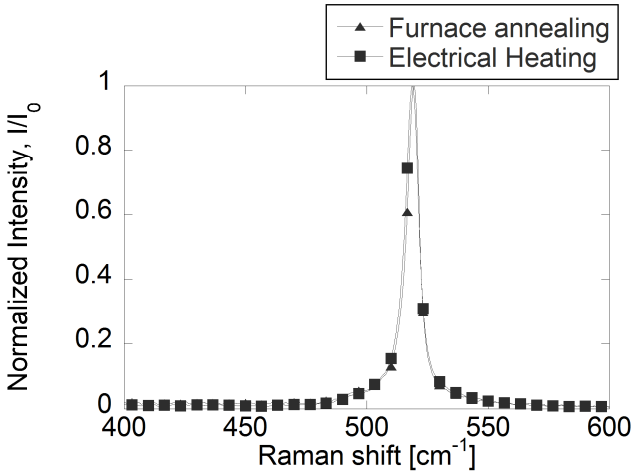

Fig. 2 Raman spectrum of both furnace annealing and electrical heating samples

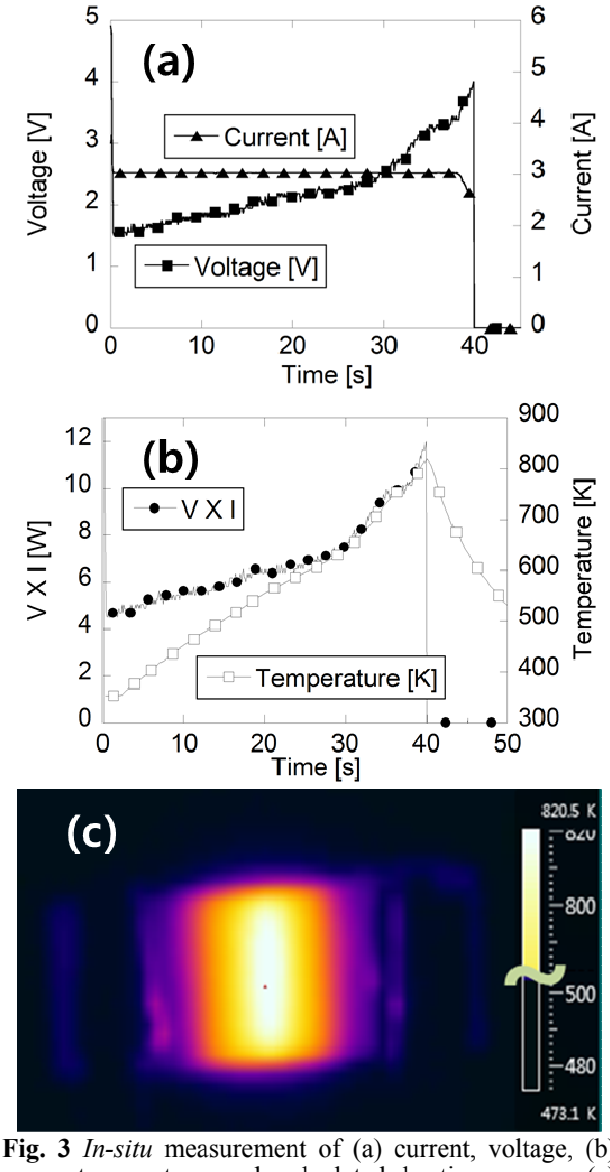

Fig. 3 *In-situ* measurement of (a) current, voltage, (b) temperature and calculated heating power. (c) Measured image of thermal imaging camera

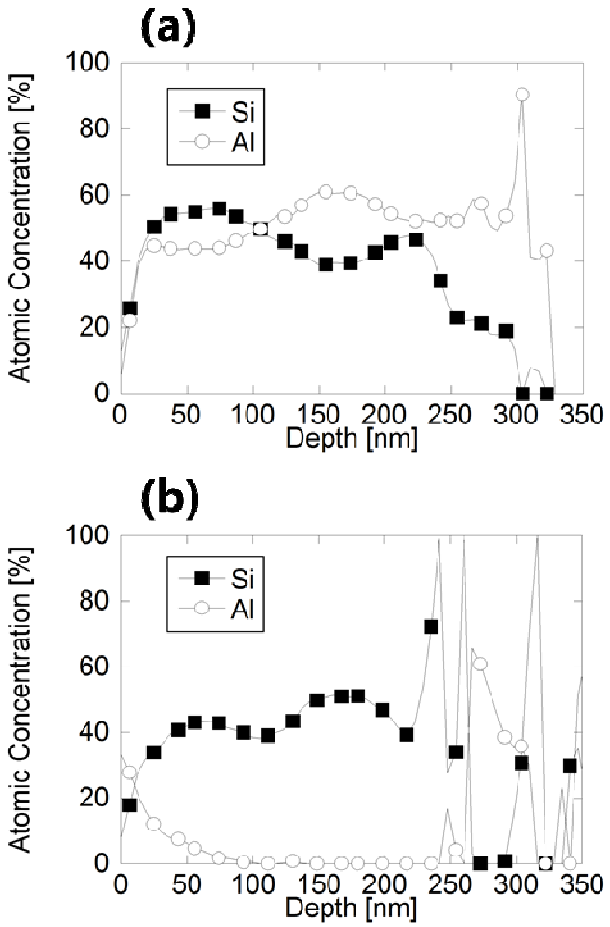

Fig. 4 Auger electron spectroscopy depth profile of the sample (a) before aluminum etched and (b) after aluminum etched

박막의 온도를 773K 까지 올리기 위한 정전류 값은 3A 인 것을 확인하였다. 따라서, 본 실험에서는 정전류 3 A 단일펄스를 시편에 각각 40 초 동안 인가하여 결과를 확인하였다.

Fig. 3(a)는 공정 중에 실시간으로 측정된 전류와 저항이다. 약 30 초 이전에는 서서히 전압이 상승하다가 그 이후부터 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있다. 30 초 이전에 서서히 전압이 상승하는 것은 알루미늄 박막의 저항이 온도가 상승함에 따라 저항이 상승하게 되기 때문인데, 이는 알루미늄 박막의 저항온도계수에 따라 알루미늄 박막의 저항이 온도에 비례하여 상승하게 되기 때문이다. 30 초 이후에 급격히 전압이 상승하는 것은 알루미늄과 실리콘 층이 바뀌면서 저항이 상승하기 때문이다. 이렇게 상승한 전압은 V×I 로 계산되는 히터 파워를 상승시키고, Fig. 3(b)에서 20 초 이후에 기울기가 거의 일치하게 되어 온도 상승에 직접적인 영향을 미치게 되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3(b)에서와 같이 공정 중 최고 온도는 820K

이었으며, 이는 알루미늄/실리콘 공융점 온도인 850K 보다 낮았다. Fig. 3(c)는 열화상 카메라로 전계 인가 40 초에서 찍은 이미지 이다. 가운데 부분이 옆 부분보다 온도가 높게 나타나는데 그 이유는 양 옆의 전극부분에서 전도로 열 손실이 일어나기 때문이다.

알루미늄 가열 공정 후에 알루미늄 식각 전과 후의 샘플에서 알루미늄 식각 정도를 확인하기 위하여 두께 방향으로 오제이 전자분광분석을 수행하였다. Fig. 4(a)는 알루미늄 식각 전의 샘플에서의 두께 방향 농도프로파일이고, (b)는 알루미늄 식각 후의 샘플에서의 두께 방향 농도 프로파일이다. 0 nm 에서 200 nm 까지 다결정 실리콘 층이라고 예상되는데 알루미늄 식각 후에 알루미늄이 남아있지 않은 것을 확인할 수 있다. 또 한, SEM 과 함께 측정한 EDS 에서 역시 알루미늄의 분율은 나타나지 않았다. Fig. 4(a)와 (b)에서, 대략 250 nm 에서 300 nm 부분부터 노이즈가 심하게 발생하기 시작하는데 이는 기판이 전도성이 없는 유리기판이기 때문에 나타나는 현상으로 200 nm 까지는 신뢰할 수 있는 데이터였다.

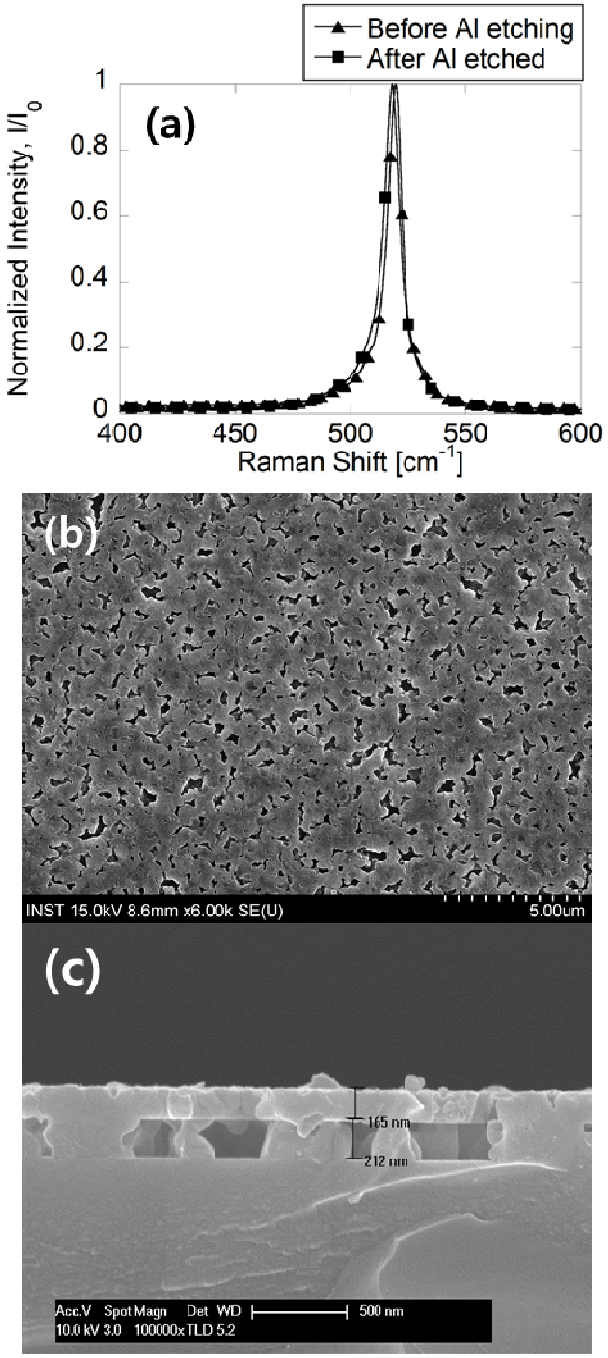

Fig. 5 (a) Raman spectrum measurement of the sample before and after aluminum etching. SEM images of (a) top view and (b) cross section

알루미늄 식각 전과 후의 결정 정도 변화확인을 위하여 라만 분광분석을 측정하였으며 결과는 Fig. 5(a)와 같았다. 비정질 실리콘 피크인 480 cm^{-1} 은 나타나지 않아 결정화가 잘 진행된 것으로 판단되며, 알루미늄 식각 전 라만 피크가 520 cm^{-1} 에서 알루미늄 식각 후 519 cm^{-1} 으로 이동하였는데 이는 (b)와 (c)의 SEM 이미지에서와 같이 결정화된 구조가 다공성 구조이기 때문에 시프트가 일어난 것으로 판단된다.[12] Fig. 5(c)의 단면 SEM 이미지에서 최상층 부인 다결정 실리콘 박막 층의 두께가 200 nm 가 아닌 165 nm 인 이유는, Oliver Nast[13]의 연구 결과와 같이 최상층에 알루미늄과 실리콘이 결합되어있던 층이 알루미늄 습식 식각 과정에서 동시에 제거되었기 때문으로 예상된다.

알루미늄 유도 결정화 공정은 실리콘 원자가 알루미늄 결정립 계로 확산되어 들어가고, 그곳에서 핵 생성이 일어나며 계속해서 실리콘 원자가 확산되어 들어오면서 측면방향 성장을 하게 되어 결정화가 되는 것과 동시에 층 바뀜이 일어나는 것으로 알려져 있다.[14] 이러한 층 바뀜 과정을 통해 실리콘은 알루미늄으로 도핑 되게 된다. 결정화된

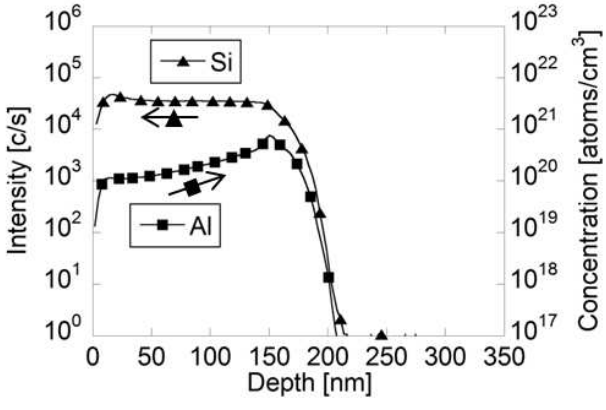

Fig. 6 SIMS depth profile

실리콘 내의 알루미늄 농도를 확인하기 위하여 Fig. 6 과 같이 이차 이온 질량분석을 실시 하였으며, 알루미늄 농도는 최대로 대략 10^{21} cm^{-3} 로 헤비 도핑된 것을 확인 할 수 있었다.

3. 결 론

1 cm × 1 cm × 200 nm 크기의 비정질 실리콘을 40 초에 결정화 하였고, 라만 분광분석의 피크 값이 520 cm^{-1} 였으며, 가열로 열처리 결과와 차이가 없이 결정화가 잘 이루어졌다. 실시간 온도 측정으로 공정 중 최고 온도는 820K 이었으며, 결정화된 다결정 실리콘 박막은 다공성 구조였다. 결정화된 실리콘 박막은 알루미늄으로 도핑 되어 있었으며, 최대 알루미늄 농도는 10^{21} cm^{-3} 였다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부의 지원을 받아 “전열법을 이용한 태양전지용 실리콘 박막의 레이저 결정화 및 도핑 연구”의 일환으로 진행되었습니다.

참고문헌

(1) Spinella, C., Lombardo, S. and Priolo, F., 1998, "Crystal Grain Nucleation in Amorphous Silicon," *Journal of applied physics*, Vol. 84, pp. 5383~5414.

(2) Ishikawa, Y., Nakamura, A., Uraoka, Y. and Fuyuki, T., 2004, "Polycrystalline Silicon Thin Film for Solar Cells Utilizing Aluminum Induced Crystallization Method," *Japanese journal of applied physics*, Vol. 43, pp. 877~881.

(3) Lee, M., Moon, S., Hatano, M. and Grigoropoulos, C. P., 2001, "Ultra-Large Lateral Grain Growth by Double Laser Recrystallization of a-Si Films," *Applied physics A*, Vol. 73, pp. 317~322.

(4) Kim, D.-H., Hong, W.-E., Ro, J.-S., Lee, C.-H. and Park, S., 2010, "In-Situ Observation of Phase Transformation in Amorphous Silicon During Joule-Heating Induced Crystallization Process," *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 5516~5522.

(5) Van Gestel, D., Gordon, I. and Poortmans, J., 2011, "Metal Induced Crystallization of Amorphous Silicon for Photovoltaic Solar Cells," *Physics Procedia*, Vol. 11, pp. 196~199.

(6) Wang, Z. M., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H. and Mittemeijer, E. J., 2008, "Thermodynamics and Mechanism of Metal-Induced Crystallization in Immiscible Alloy Systems: Experiments and Calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si Bilayers," *Physical review B*, Vol. 77, pp. 045424-1~045424-15.

(7) Hiraki, A., 1983, "Low Temperature Reactions at Si/Metal Interfaces; What is Going on at the Interfaces?," *Surface Science Reports*, Vol. 3, pp. 357~412.

(8) Gordon, I., Carnel, L., Van Gestel, D., Beaucarne, G., Poortmans, J., 2007, "8% Efficient Thin-Film Polycrystalline-Silicon Solar Cells Based on Aluminum- Induced Crystallization and Thermal CVD," *Mechanism and Machine Theory*, Vol. 15, No. 7, pp. 575~586.

(9) Kollias, K., Wang, H., Song, Y. and Zou, M., 2008, “Production of Superhydrophilic Surface by Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon,” *Nanotechnology*, Vol. 19, pp.465304-1~465304-6.

(10) Zou, M., Cai, L. and Doreya, S. P., 2006, “Self-Assembly of Aluminum-Induced Silicon Nanowires,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, pp G133~G135.

(11) Nair, R. P. and Zou, M., 2008, “Surface-Nano-Texturing by Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, pp 675~679.

(12) Yang, M., Huang, D., Hao, P., Zhang, F., Hou, X. and Wang, X., 1994, “Study of the Raman Peak Shift and the Linewidth of Light-Emitting Porous Silicon,” *Journal of* Applied *Physics*, Vol. 75, pp 651~653.

(13) Nast, O., Puzzer, T., Koschier, L. M., Sproul, A. B., and Wenham, S. R., 1998, “Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon on Glass Substrates Above and Below the Eutectic Temperature,” *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp 3214~3216.

(14) Wang, J. Y., Wang, Z. M. and Mittemeijer, E. J., 2007, "Mechanism of Aluminum-Induced Layer Exchange upon Low-Temperature Annealing of Amorphous Si/Polycrystalline Al Bilayers," *Journal of applied Physics*, Vol. 102, pp. 113523-1~113523-9.