HWCVD를 이용한 Amorphous Si 박막 증착공정에서 수소량에 따른 박막성장 특성

박승일¹⁾ · 지형용¹⁾ · 김명준¹⁾ · 김근주²⁾* ¹⁾한국생산기술연구원 에너지융합기술센터, 천안시, 331-825 ²⁾전북대학교 기계공학과, 전주시, 561-756

Hydrogen-Dependent Catalytic Growth of Amorphous-Phase Silicon Thin-Films by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition

Seungil Park¹⁾ · Hyung Yong Ji¹⁾ · MyeongJun Kim¹⁾ · Keunjoo Kim²⁾*

¹⁾Energy Conversions Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 331-825, Korea ²⁾Department of Mechanical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

ABSTRACT: We investigated the growth mechanism of amorphous-phase Si thin films in order to improve the film characteristics and circumvent photo-degradation effects by implementation of hot-wire chemical vapor deposition. Amorphous silicon thin films grown in a silane/hydrogen mixture can be decomposed by a resistive heat filament. The structural properties were observed by Raman spectroscopy, FTIR, SEM, and TEM. The electrical properties of the films were measured by photo-conductivity, dark-conductivity, and photo-sensitivity. The contents of Si-H and Si-H_n bonds were measured to be 19.79 and 9.96% respectively, at a hydrogen flow rate of 5.5 sccm, respectively. The thin film has photo-sensitivity of 2.2×10^5 without a crystalline volume fraction. The catalyst behavior of the hot-wire to decompose the chemical precursors by an electron tunneling effect depends strongly on the hydrogen mixture rate and an amorphous Si thin film is formed from atomic relaxation.

Key words: HWCVD, Amorphous Si film, conductivity, RAMAN, FTIR, SEM, TEM

1. 서 론

태양전지 수요가 급증함에 따라 실리콘 박막 태양전지 수요 도 급증하고 있다¹⁻³⁾. 이에 실리콘 박막태양전지 연구도 활발하 게 진행되고 있는데 대표적인 것으로는 비정질(amorphous, a-Si:H) 실리콘 단일 layer를 사용하는 pin 단일접합 박막 태양전 지와 a-Si:H와 미세결정질(microcrystalline, μc-Si:H) 실리콘 layer 조합으로 만든 pin/pin tandem 박막 태양전지, pin/pin/pin triple junction 박막태양전지가 있으며, 현재는 a-Si:H 단일 layer를 사용하는 pin 단일접합 박막 태양전지가 가장 많이 상용 화되어 사용하고 있다⁴⁾. 또한 건물 유리외벽 태양전지 셀 모듈 인 BIPV(building integrated photovoltaic)용으로 활용되고 있 으며, 결정질 실리콘 태양전지의 효율을 증대시키기 위한 비정

Accepted April 18, 2013

질 박막 패시베이션용으로 응용되고 있다. 그러나 비정질 (amorphous, a-Si:H) 실리콘 박막 태양전지는 결정질 실리콘 (c-Si:H) 태양전지에 비해 효율이 낮고, 빛에 오랫동안 노출 되 었을 때 열화(photo-degradation) 현상으로 인해 초기효율보다 30%까지 감소하는 현상이 발생하게 된다⁵⁾. 그 주된 원인으로는 광 흡수층인 실리콘 박막이 수소를 많이 함유한 비정질이기 때 문이다⁶⁾. 현재는 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 비정질 박막을 증착하는데 주로 사용되 고 있으나 가스량을 많이 필요로 하고 플라즈마 손상의 문제점 있어 이를 해결하기 위해 HWCVD(hot-wire chemical vapor deposition)장비에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

HWCVD의 박막 증착 원리는 텅스텐, 탄탈륨, 몰리브덴, 백 금 등의 가열된 열선에 의해 SiH4 와 H2 혼합가스가 금속열선 (hot-wire)의 촉매특성으로 인해 분자결합에 관여하는 전자가 금속으로 터널링되어 Si와 H의 원자로 분해 촉진되면서 흡착, 분해, 이차반응, 성장반응의 공정을 거쳐 증착하게 된다. 이러한

© 2013 by Korea Photovoltaic Society

^{*}Corresponding author: kimk@chonbuk.ac.kr Received March 19, 2013; Revised April 11, 2013;

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License

⁽http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



Fig. 1. Schematic diagram on the formation of amorphous Si thin film.

catalyst enhanced CVD (Cat-CVD) 또는 HWCVD 장비의 장점 으로는 PECVD의 단점인 플라즈마 손상과 많은 수소량을 사용 하는 것과는 달리 수소함유량이 적으면서도 안정된 특성을 갖 는 높은 효율의 비정질 박막 태양전지를 제조하기 위해 높은 증 착속도와 가스 이용 효율을 최대로 활용하여 대면적 증착공정 에서도 비용을 줄일 수 있으며 낮은 수소함유량으로 빛의 발광 에 매우 안정적이고 높은 전도도의 장점을 가지고 있다. 하지만 열선의 수명이 짧은 이유로 아직 양산에는 사용되지 않고 있다. 일반적으로 열선은 텅스텐을 사용하나 열 충격에 취약하여 사 용시간이 매우 짧다. 또한 상대적으로 SiH4 가스량이 많을수록 silicate가 열선에 많이 생겨 수명이 단축된다⁷⁻⁹.

본 연구에서는 열선의 안정적인 조건하에서 silicate 형성을 최소화 하면서 광 열화현상이 적은 박막 조건을 연구하기 위해, 장치적인 측면에서 열선의 수명 연장을 위해 열충격에 강한 탄 탈륨을 사용하고 열선에 초기 장력을 주었으며, 또한 반응측면 에서 수소함유량을 최소로 사용할 수 있는 조건을 찾기 위해 HWCVD 공정에서 수소량을 변화시켜 가면서 비정질 실리콘 박막을 형성하였다. 박막의 전기적 특성, 결정특성, 결합구조, 결정구조 등을 분석하였으며, 이 결과 수소량이 적은 조건에서 전기적 특성이 우수한 박막조건을 확인하였다.

2. 실 험

비정질(amorphous, a-Si:H) 실리콘 박막을 제작하기 위해 기 판으로 두께가 1 mm이고, 크기가 20 mm² 코닝(corning) 유리기 판과 FTIR 분석 목적으로 원자들의 배열 방향이(100)인 p-형 결 정형 실리콘(c-Si) 기판을 사용 하였다. 증착공정순서는 우선증 착하기에 앞서 기판위의 유기물이나 불순물 입자(particle)를 제 거하기 위해 세정(cleaning)공정을 수행하였다. 세정 순서는 메 탄올(CH₃OH)과 아세톤(C₃H₆O)을 80℃ 가열한 후 5분 동안 세 척 하였으며 세정된 유리 기판을 건조하기 위해 N₂ 가스를 사용 하였다. 세정 공정이 끝난 다음 미세결정 실리콘 박막을 증착하 기 위해 유리기판과 웨이퍼 기판을 알루미늄 트레이(aluminum

 Table 1. The deposition parameters of amorphous Si thin film for various hydrogen amount.

Parameters	Condition
Wire(mm)	Ø 0.5 x 160
Wire Temperature($^{\circ}$ C)	1750
Substrate(mm2)	Glass, 20 x 20
Substrate Temperature ($^{\circ}\!$	350
SiH4(sccm)	10
H2(sccm)	$1.5 \sim 5.5$
Base Pressure (Torr)	10-6
Process Pressure(mTorr)	15
Deposition Time (min)	30
Distance from hot wire to substrate (mm)	80

tray) 에 올려놓고 HWCVD 프로세스 챔버에 투입시킨 후 350 ℃ 로 기판을 예열 하였다. 증착용 가스로 SiH₄ 가스와 H₂ 가스를 사 용하였으며 질량 유량 제어기(mass flow controller; MFC)를 이 용하여 프로세스 챔버내의 샤워 헤드를 이용하여 균일하게 분 배시킨 다음 0.5 mm의 탄탈륨 (Tantalum) 열선을 이용하여 흡 착, 분해, 이차반응, 성장 과정을 통해 박막을 증착하였다^{13, 14}). 박막을 증착한 다음 박막의 전기적인 특성을 분석하기 위해 Ag 전극을 evaporator를 이용해 증착 시켰다. Fig. 1은 유리기판 위 에 비정질 실리콘 박막을 증착한 후 Ag 전극을 형성시킨 구조를 나타내고 있으며, Table 1은 비정질 실리콘 박막 증착 조건을 나 타내고 있다.

박막의 특성을 분석하기 위해 광 전도도(photo-conductivity; σ_{ph}), 암 전도도(dark-conductivity; σ_d), 광 감응도(photo-sensitivity; σ_{ph}/σ_d), 라만(Raman) 분광법, FTIR, 주사형 전자 현미경(SEM), 투과형 전자 현미경(TEM)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 2는 수소량에 따른 증착율(deposition rate)을 분석한 것 으로 수소량을 1.5 에서 5.5 sccm로 증가시켜가며 분석한 것이 다. 증착속도는 수소량이 많아짐에 따라 증착률이 낮아지는 것 을 알 수 있었다. 그 이유로는 수소가 많아짐에 따라 수소가스의 희석효과가 높아지는 원인으로 판단된다. Table 2는 수소량에 따른 증착률 변화를 표로 정리한 것이다.

전기적인 특성을 분석하기 위해 광 전도도(photo-conductivity; σ_{ph}), 암 전도도(dark-conductivity; σ_d)를 측정한 후 광 감응도 (photo-sensitivity; σ_{ph}/σ_d)를 계산하여 비교 분석하였다. Fig. 3 은 수소량을 변화 시켰을 때의 (a)광 전도도(σ_{ph}), (b)암 전도도(σ_d), (c)광 감응도(σ_{ph}/σ_d)값을 분석한 그래프이다. 암 전도도(σ_d) 는 1.5 sccm에서 가장 낮은 값 2.07 × 10⁻¹¹ Ω^{-1} -cm⁻¹을 나타냈으



Fig. 2. Deposition rate of amorphous Si thin film for various hydrogen amount.

 Table 2. Summary of deposition rate for various hydrogen amount.

H2 Gas amount	Deposition rate
1.5 sccm	0.62 nm/sec
4.0 sccm	0.60 nm/sec
4.5 sccm	0.53 nm/sec
5.0 sccm	0.53 nm/sec
5.5 sccm	0.51 nm/sec

며 5 sccm에서 가장 높은 값 4.11 × 10⁹ Ω^{-1} ·cm⁻¹를 나타내었다. 광 전도도(σ_{ph}) 는 1.5 sccm에서 가장 낮은 값 2.2 × 10⁻⁶ Ω^{-1} ·cm⁻¹ 을 나타냈으며 5 sccm에서 가장 높은 값 2.29 × 10⁻³ Ω^{-1} ·cm⁻¹을 나타내었다. 광 감응도(σ_{ph}/σ_d)값이 SC 66.7%, 수소량 5 sccm에 서 증착한 박막이 5.63 × 10⁵을 나타내고 있다.

광감응도(σ_{ph}/σ_d)값이 1 × 10⁶ 에 가까우면 비정질(a-Si:H) 실 리콘 박막 특성을 나타내므로^{15,16)} 제작된 박막은 비정질 실리콘 박막에 가장 가까운 것임을 알 수 있다. 이러한 매우 큰 광 의존성 은 비정질 실리콘이 Si 원자가 결정성을 확보하는데 필요한 crystal field 에너지가 충분하지 못한 상태에서 Si 원자간 결합이 시작되어 캐리어의 이동채널이 충분히 확보하지 못하고 광 여 기에 의한 채널형성을 의미하게 된다. 따라서 비정질 구조는 비 교적 치밀하지 못한 원자구조 형태로 condensate 된다고 판 단된다.

Fig. 4는 수소량이 각각 (a)1.5, (b)4.0, (c)5.0, 그리고 (d)5.5sccm일 때 증착된 박막을 라만 분광법을 이용하여 결정특성을분석한 것이다. 각 수소량에서 증착한 박막 모두 결정성을 볼 수없었으며 비정질 실리콘의 특성을 나타내는 480 cm⁻¹의 파수에서 피크를 보였다. 이것은 전형적인 비정질 박막 성장 특성을 보였다¹⁷⁾. 각 수소량에 대한 박막의 결정 체적 분율(X_c)은 식 X_c =(I_c + I_i)/(I_c + I_i + I_a)을 이용해 구하였으며 그 값은 모두 X_c =0.0%의 값을 얻었다^{18,19)}. 결정성 체적분율로 구분하기 어려워 480cm⁻¹의 파수에서적분에 의한 면적을 비교하여 보았다. 그 결과(a)1.5 sccm에서 A=11,479 mm², (b)4.0 sccm에서 A=11,433 mm²,



Fig. 3. Electrical properties of samples prepared with various hydrogen amount (a)photo-conductivity(σ_{ph}), (b)darkconductivity (σ_d), (c) photo-sensitivity(σ_{ph}/σ_d).



Fig. 4. Raman spectra data of samples prepared with various hydrogen amount. As increasing the hydrogen flow rate, the peak area was decreased.

(c)5.0 sccm에서 A=9,192 mm², (d)5.5 sccm에서 A=7,267 mm² 값으로 줄어드는 것으로 나타내었다. 즉 수소량이 증가할수록 적분구 면적이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 증착된 박막의 결합구조를 알아보기 위해 FTIR(Fourier Transform Infra-Red Transmittance)를 이용하여 분석하였다. Si-H 결합구조의 흡수주파수 (absorption frequency)는 630 cm⁻¹~640 cm⁻¹ 의 파수에서 높은 피크(peak)를 나타나며 Si-H_n 결합구조의 흡수주파수 (absorption frequency)는 2000 cm⁻¹~2100 cm⁻¹ 의 파수에서 높은 피크를 나타낸다^{20,21)}. Fig. 5는 수소 량이 각각 (a)1.5, (b)4.0, (c)4.5, (d)5.0, 그리고 (e)5.5 sccm일 때 증착된 박막을 FTIR를 이용하여 결합구조를 분석한 것이다. 수 소량이 (a)1.5 sccm에서 증착된 박막의 Si-H 결합구조는 13.4%, Si-Hn 결합구조는 21.73%를 차지하는 것을 알 수 있었으며, (b)4.0 sccm에서는 Si-H 결합구조는 12.18%, Si-Hn 결합구조는 10.22%, Si-H_n 결합구조는 20.04%를 (d) 5.0 sccm에서는 Si-H



Fig. 5. FTIR spectra of the a-Si:H samples prepared with various hydrogen amounts. As increasing the hydrogen flow rate, the chemical bonding peak was decreased.

결합구조는 10.17%, Si-H_n 결합구조는 18.91%를 차지하였으 며 (e)5.5 sccm에서는 Si-H 결합구조는 9.96%, Si-H_n 결합구조 는 19.79%를 차지하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 수소량이 증가할수록 Si-H 결합구조와 Si-H_n 결합구조 비율이 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며 이것은 앞에서 언급한 라만 분석결과 에서와 같이 수소량이 증가할수록 적분구 면적이 줄어드는 것 과 잘 일치하고 있다. 또한 수소량 5.5 sccm에서 수소함유량이 가장 적은 것을 확인할 수 있었다.

주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 수소량에 따른 증착한 박막에 대해 결정구조 및 결정성장등을 분석하였다. Fig. 6은 수 소량이 (a)는 5.0 sccm와 (b)는 5.5 sccm 에서 증착한 박막을 SEM를 이용하여 각각 분석한 것이며, (c)는 비교를 위해 185 0℃, silane량 4 sccm. 수소량이 47 sccm 에서 증착한 미세결정 박막(μc-Si:H)의 조건으로 증착된 박막의 SEM사진이다. (c)의 결정 체적 분율(X_C)은 49.4%이다. 증착한 박막(a)와(b)의 단면 을 분석 했을 때 (c)와 같은 단면에서 볼 수 있는 미세결정 (μc-Si:H)이나 Poly 상태의 결정성은 볼 수 없었으며, 이것은 앞 에서 언급한 라만 분광법을 분석했을 때 결정 체적 분율(Xc)이 0.0% 나온 결과와 일치하며 주사형 전자 현미경을 통해 결정성 이 없다는 것을 재확인할 수 있었다. SEM의 영상은 나노크기를 갖는 무작위 알갱이 형태를 형성하고 있으며, 이는 수소가 금속 촉매 작용으로 화학반응에서 제외되면서 수소의 surfactant 역할 이 줄어듦으로 인해 fractal 형태의 cluster 로 relaxation 되어 형성 된 비정질 실리콘 박막이라 판단된다.

투과형 전자 현미경(TEM) 을 이용하여 결정 입자의 크기 및



Fig. 6. SEM micrographs of samples prepared with different hydrogen amount (a) 5.0 sccm, (b) 5.5 sccm, (c) microcrystalline thin film of 47 sccm



Fig. 7. (a)Cross-sectional TEM micrographs of the a-Si:H sample prepared with hydrogen amount and (b)electron diffraction pattern of a-Si:H thin film, and (c)electron diffraction pattern of μc-Si:H thin film.

구조를 분석하였다. Fig. 7은 수소량이 5.0 sccm 일 때 증착한 박 막의 단면(a)과 회절패턴(electron diffraction pattern)(b)을 분석 한 것이다. (c)는 Fig. 6의 (c)조건의 미세결정 박막의 회절패턴을 분석한 것이다. 200 nm 크기로 찍은 사진에서는 결정입자들이 성장 돼 있는 것을 볼 수 없었으며 이 단면의 일부분을 회절 패턴 으로 분석했을 때 점(spot)들 (c)에서와 같이 미세결정상을 발견 할 수 없었다. 즉 비정질 상만이 존재하는 것을 알 수 있었다²¹⁻²³⁾.

따라서 결론적으로 실험결과를 요약해 보면 먼저 전기적 특 성에서 광 감응도(oph/od)값이 SC 66.7%, 수소량 5 sccm에서 증 착한 박막이 5.63 × 10⁵을 나타내고 있어 전기적인 특성이 비정 질 실리콘 박막에 가장 가까운 것임을 알 수 있었다. Raman spectroscopy을 분석한 결과 모두 XC = 0.0%의 값을 얻었다. 적 분에 의한 면적을 비교한 결과 수소량이 증가할수록 480 cm⁻¹의 파수에서 적분구 면적이 줄어드는 것을 알 수 있었다. FTIR를 분 석한 결과 수소량이 증가할수록 Si-H 결합구조와 Si-H』 결합구 조 비율이 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며 이것은 앞에서 언 급한 라만 분석결과에서와 같이 수소량이 증가할수록 적분구 면적이 줄어드는 것 과 잘 일치하고 있다. SEM과 TEM을 이용 하여 결정 구조 및 결정 성장 모양 등을 분석한 결과 즉 비정질 상 만이 존재하는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 본 연구를 통해 HWCVD를 이용하여 수소함유량이 적게 포함되는 비정질 박막 조건을 찾을 수 있었으며, 이러한 수소함유량이 적게 함유되는 특성은 금속촉매 반응에 따른 사일렌 분자결합에 참여하는 전 자가 tunneling 현상으로 인해 금속으로 이동되고 precursors의 수소 해리현상으로 수소로부터 분리된 Si 원자가 금속촉매로부 터 다시 전자를 공급받아 비정질 실리콘 구조를 형성하게 됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 HWCVD 장비를 이용하여 광 노화(photodegradation)로 효율 저하가 적은 비정질(a-Si:H)박막 조건을 찾 기 위해 증착율, 전기적 특성, 구조적 특성, 주사형 전자 현미경, 투과형 전자 현미경 등을 분석하여 증착율을 분석한 결과 수소 량이 많아짐에 따라 증착율이 낮아지는 것을 알 수 있었으며, HWCVD를 이용하여 수소함유량이 적게 포함되는 비정질 박막 조건을 확인하였다. 본 연구를 통하여 박막태양전지에 필요한 비정질 실리콘 박막의 광 열화현상에 관여하는 수소는 양자상 태로 박막 내에서 확산 이동하게 된다. 이러한 수소량이 적게 함 유되는 특성은 금속촉매반응에 따른 사일렌 분자의 결합에 참 여하는 전자가 tunneling 현상으로 인해 금속으로 이동되고 precursors의 수소 해리현상을 유도한다. 수소가 분리된 실리콘 원자는 다른 Si 원자와 금속으로 돌려받은 전자로 결합되면서 비정질 실리콘 박막을 형성한다. 이러한 비정절 실리콘 구조를 통해 향 후, 박막태양전지를 제작하여 효율 및 태양전지 특성을 분석할 계획이다.

후 기

본 연구는 한국생산기술연구원의 녹색부품 생산기반 및 실 용화 지원사업(PJD13041)의 지원과 교육부의 재원으로 한국연 구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2010-0025598) 연구비 지원에 의한 연구결과임.

References

- W. Guter, J. Schone, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Weleser, E. Oliva, A. W. Bett, and F. Dimroth, Appl. Phys. Lett. 94, 223504, 2009.
- J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. S. Ward, A. Duda, W. J. Olavarria, T. E. Moriarty, J. T. Kiehi, M. J. Romero, A. G. Norman, and K. M. Jones, Appl. Phys. Lett. 93, 123505, 2008.
- C. Yang, G. Zhang, H. M. Li, and W. J. Yoo, J. Kor. Phys. Soc. 56, 1488, 2010.
- U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov, and J. Weber, J. Appl. Phys. 80, 4971, 1996.
- D. L. Staebler and C. R. Wronski, J. Appl. Phys. 51, 3262, 1980.
- S. Kleina, F. Finger, R. Carius, H. Wagner, and M. Stutzmann, Thin Solid Films 395, 307, 2001.
- J. Doyle, R. Robertson, G.H. Lin, M. Z. He, and A. Gallagher, J. Appl. Phys. 64, 3215, 1988.
- A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, and I. Balberg, J. Appl. Phys. 69, 6728, 1991.
- 9. H. Matsumura, Jpn. J.Appl. Phys. L1522, 30, 1991.
- 10. A. Gallagher. Thin Solid Films 395, 26, 2001.
- D. Soler I Vilamitjana, En la Universitat de Barcelona, 13, 2004.
- S. Osono, M. Kitazoe, H. Tsuboi, S. Asari, and K. Saito. Thin Solid Films 501, 63, 2006.
- J. P. Conde, P. Alpuim, M. Boucinha, J. Gaspar, and V. Chu. Thin Solid Films 395, 107, 2001.
- 14. Z. lqbal and S. Veprek, J. Phys. C15, 377, 1982.
- H. Wiesmann, A. K. Ghosh, T. McMahon, and M. Strongin, J. Appl. Phys. 50, 3752, 1979.
- 16. H. Matsumura, MRS Symp, Proc. 95, 261, 1987.
- J. Doyle, R. Robertson, G.H. Lin, M.Z. He, and A. Gallagher, J. Appl. Phys. 64, 3215, 1988.
- D. Y. Kim, B, J. Ahn, S. I. Moon, and J. Yi, Thin Solid Films. 395, 185, 2001.
- Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, and G. Y. Hu, J. Appl. Phys. 75, 797, 1994.

- M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B, 16, 3556, 1977.
- 21. S. Klein, "Microcrystalline Silicon Prepared by Hot Wire CVD". Walter Schottky Institute. E25, pp. 9-31, 2001.
- 22. S. I. Park, MS thesis, "A Study on Microcrystalline Silicon Thin

Film Solar Cell by Hot Wire CVD", Chonbuk National University, 2011.

 E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, and J. Meier, A Shah. J. Appl. Phys. 95, 3141, 2000.