

p형 Si(100) 기판 상에 안티몬 도핑된 n형 Si박막 구조를 갖는 pn 다이오드 제작 및 특성

김광호^{**†}

^{**} 청주대학교 태양광에너지공학과

Fabrication and Properties of pn Diodes with Antimony-doped n-type Si Thin Film Structures on p-type Si (100) Substrates

Kwang-Ho Kim ^{**†}

^{**†}Department of Solar Energy and Engineering, Cheongju University

ABSTRACT

It was confirmed that the silicon thin films fabricated on the p-Si (100) substrates by using DIPAS (DiIsoPropylAminoSilane) and TDMA-Sb (Tris-DiMethylAminoAntimony) sources by RPCVD method were amorphous and n-type silicon. The fabricated amorphous n-type silicon films had electron carrier concentrations and electron mobilities ranged from $6.83 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $1.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and from 62 to 89 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. The ideality factor of the pn junction diode fabricated on the p-Si (100) substrate was about 1.19 and the efficiency of the fabricated pn solar cell was 10.87%.

Key Words : Silicon pn Diode, pn Junction Solar Cell, Antimony-doped Silicon, Remote Plasma Chemical Vapor Deposition, RPCVD, Amino Ligand Precursors

1. 서 론

2016년 11월 파리협정 발효 이후, 전 지구적인 온실가스 농도를 줄이기 위한 신 기후체제 시대가 본격적으로 진입된[1] 상황에서 에너지 패러다임은 격변하고 있으며, 전 세계 국가들은 새로운 기후체제하에서의 화석 에너지 대신에 재생 가능한 에너지로의 전환을 꾀하고 있는 바, 5월 10일 출범한 새 정부에서는 2030년 우리나라 전력량의 20%를 신재생 에너지로 확충하는 목표로 세우고 있고[2], 또한, 2030년에는 재생에너지인 태양광 발전이 석탄을 제치고 세계 최대의 전력원이 될 것이라고 전망하고 있다[3]. 특히, 비정질 실리콘의 pn 불순물 제어가 실현된 이후[4], 이를 이용한 태양전지 연구는 현재까지 계속되고 있으며, 실리콘을 비롯한 다양한 재료를 쓰는 태양전지는 효율이

높고 저가 실현을 위한 다양한 연구의 중요성은 더욱 더 증대되고 있다.

p형 실리콘 기판을 이용하는 실리콘 pn접합 구조에 있어서 n형 영역을 형성시키는 방법은 다양하다. 일반적으로 가격을 저가화하기 위한 현재의 상용화된 대부분의 태양전지에 적용되는 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지에서는 열확산법으로 n형 확산층을 형성시키는 POCl_3 용액을 쓰고 있다. 이와 같은 방법과는 별도로 최근, 안전성 면에서 장점이 있는 DIPAS (DiIsoPropylAminoSilane) 소스 및 TDMA-Sb (Tris-DiMethylAminoAntimony) 소스를 사용하여 비정질의 n형 실리콘 박막을 형성시키는 연구가 보고[5, 6]되어 주목을 받고 있다. 이러한 보고에 의하면 아미노계인 DIPAS 소스는 구조적으로 실릴(silyl, $-\text{SiH}_3$) 그룹의 실리콘이 하나의 질소원자와 결합되어 있으므로 쉽게 해리가 일어나고 또한 증기압이 비교적 높으며 상온에서 자연발화, 인화, 폭발의 위험성도 적은 무색의 액체로 실리콘과 실리콘 화합물을 형성하는데 유리하게 작용하며[5], 도핑물질로서 역시 아미노계인

[†]E-mail: khkim@cju.ac.kr

TDMA-Sb 소스는 PH_3 와 같은 맹독성 물질에 비해 비교적 안전하게 공정할 수 있는 장점[6]을 이용하고 있어서 안전성 면에서는 매우 유리하다.

본 논문에서는 원격 플라즈마 CVD (RPCVD; Remote Plasma Chemical Vapor Deposition)법을 이용하여 DIPAS 소스와 TDMA-Sb 소스를 사용하여 비정질의 n-형 실리콘 박막을 p-형 실리콘 위에 형성시키는 기술을 확인하고 이를 이용하여 실용 가능한 태양전지에 적용 가능성을 검토하려고 pn 접합 다이오드와 태양전지의 제작 및 평가를 진행하였다.

2. 실험

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 RPCVD 장비 시스템의 블록 다이어그램을 보인다[6]. 이 시스템은 반응실과 격리된 플라즈마 발생 영역과 반응실인 CVD 영역으로 구성된 원격 플라즈마 CVD 장비로서 가스공급은 MFC에 의하여 조절된다. n형 비정질 실리콘 박막은 DIPAS 소스와 TDMA-Sb 소스를 사용하였다. 반응실에서의 베이스 진공도는 1×10^{-6} Torr 이하이며, RF 전력(YOUNGSIN RF사 YSR-15MH)은 1 kW까지 공급 가능한 13.56 MHz 유도형으로 설계되어 있다. 반응실의 상부와 하부 쪽에 할로겐 램프를 배치시켜 최대 1000°C 까지 기판을 순간적으로 가열시켜 RTP (Rapid Thermal Processing)공정이 가능한 구조로 설계되어 있다[6].

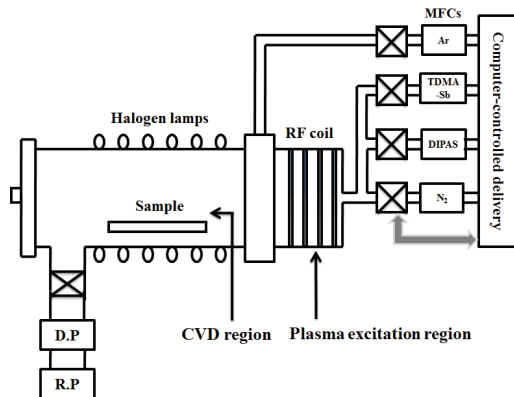


Fig. 1. Schematic diagram of experimental Remote Plasma CVD apparatus for amorphous n-type silicon thin films fabrication [6].

먼저, 본 연구에 있어서 박막이 비정질이며 도핑이 가능한 것을 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 기본적인 특성을 평가하기 위한 p-Si (100) 기판 위에 n형 실리콘 박막 구조와 이를 제작하고 평가하는 공정 흐름도를 Fig. 2에

보였다. 박막의 기본적인 특성을 평가를 위하여 비저항이 $0.5 \sim 2.0 \Omega\text{cm}$ 인 p-Si(100) 웨이퍼를 사용하였고, Si 웨이퍼는 유기 및 표준 RCA 세정 방식으로 세정하였다. n형 실리콘 박막을 형성하기 위해 DIPAS 소스와 TDMA-Sb 소스 및 질소 가스를 동시에 흘리고 350 mTorr의 진공도를 유지시키면서 플라즈마 발생 영역에서 플라즈마를 발생시켰다. RF전력은 25~125 W, 기판온도는 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 로 변화를 주어 박막을 증착하였다. 성막 후에는 해당 공정을 진행하여 n형 박막과 pn 구조에 관한 전기적인 특성 및 구조적 특성을 평가하여 성막시킨 막이 예상대로 비정질이며 n형임으로 판명되어 디바이스 동작 가능성을 확인하였다.

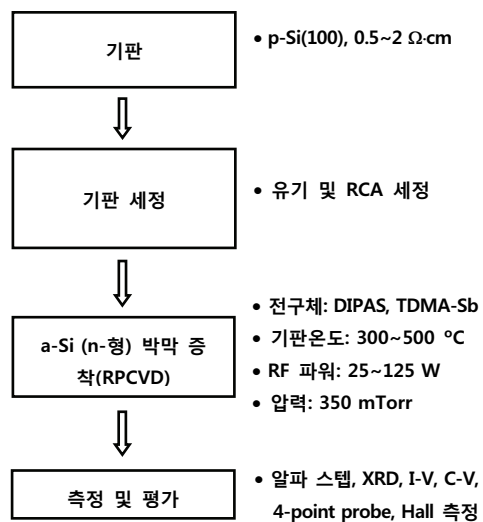


Fig. 2. Fabrication process flowchart of the amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrates.

한편, Fig. 3에 상기 Fig. 2에 보인 실리콘 박막의 기본적인 특성 평가 후, 실용 가능한 다이오드와 태양전지에 적용 가능성을 검토하기 위한 pn 접합 다이오드와 태양전지의 제작 및 평가 공정 흐름도를 보였다. 다이오드 제작은 태양전지 제작과 동시에 진행시키면서 완성시켰고 이후에 계속적인 공정을 거쳐 태양전지를 완성시켰다. 약 300 nm 두께의 n형 비정질 실리콘 박막 형성은 RF전력은 75 W, 기판 온도는 500°C 에서 행하였다. 알루미늄 전극을 열증착법으로 형성시켜 다이오드를 완성시켜 전기적 및 구조적 특성을 평가하였다. 태양전지는 TDMA-Sb 소스를 써서 기판 온도 450°C 에서 80 nm의 실리콘 질화막인 반사방지막을 PECVD법으로 증착[7]한 후에 평거형태의 전면 전극은 은(Ag)페이스트를, 후면 전극은 알루미늄(Al) 페이스트

를 쓰는 스크린 프린팅법으로 형성시켜 열처리를 거친 후에 태양전지를 완성시켜 특성을 평가하였다.

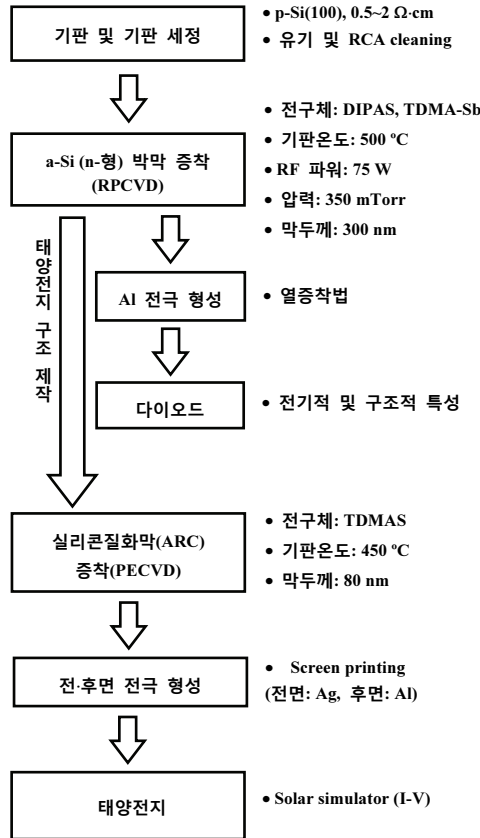


Fig. 3. Fabrication process flowchart of the pn diodes and solar cells with amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrates.

3. 결과 및 고찰

Fig 4에 p-Si(100) 기판 위에 증착시킨 실리콘 박막의 결정성을 확인하기 위한 XRD패턴이다. Fig 4 (a)는 500°C에서 증착시킨 as-depo. 샘플의 결과이고, Fig 4 (b)는 (a)시료를 1000°C에서 30분간 열처리시킨 것으로 열처리로 인해 막의 결정성에 변화가 있는지를 관찰하였다. 열처리 전후의 모든 시료에서 기판 실리콘으로부터의 피크인 Si(200) (2Theta = 32.96°)와 Si(400) (2Theta = 69.14°)에서만 나타나고 있는 바, (참고로 Si(200)에서의 피크는 소멸법칙에 의거 검출되지 않아야 하나, 실제의 대부분의 실리콘 기판에서는 기판의 휨 등의 불완전성으로 인해 나옴) 그 외 어디

에서도 박막으로부터 나오는 실리콘 피크는 관측되지 않았다. 따라서 증착된 n층의 결정성은 비정질인 것으로 판단하고 있다.

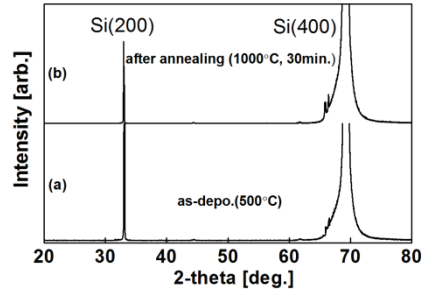


Fig. 4. XRD of the amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrates.

Table 1에서는 비정질 n형 실리콘 박막에 대한 열처리 전후의 Hall 측정에 의한 전기적 특성 결과를 보인다. 표에서 Hall 전압은 예상대로 (-)로 측정되었기 때문에 형성된 실리콘은 n형임으로 판명되었다. 이동도는 열처리 전의 89 cm²/Vs에서 열처리 후의 62 cm²/Vs로 감소되었고, 전자 캐리어 농도는 열처리 전의 6.83×10¹⁸ cm⁻³에서 열처리 후의 1.27×10¹⁹ cm⁻³로 증가되었는 바, 이는 열처리를 통하여 실리콘에 도핑된 안티몬의 이온화가 증가되었기 때문이라고 판단하고 있다.

Table 1. Results of Hall measurement of amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrate before and after thermal treatment.

	As-depo. (500 °C)	열처리 후 (1000 °C, 30min)
저항률 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	0.0057	0.0042
캐리어 농도 [cm^{-3}]	6.83×10^{18}	1.27×10^{19}
전자 이동도 [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	89	62
Hall 전압 [V]	-0.038	-0.026

Fig 5에 p-Si(100) 기판 위에 증착시킨 비정질 n형 실리콘 박막 구조를 가지는 pn 접합 다이오드의 전류-전압 특성을 보인다. 이 다이오드의 turn-on 전압은 약 0.67 V이었다. 삽입 그림은 전류-전압 곡선을 대수 스케일로 표현한 것으로, x축은 전압을 kT/q로 나눈 값으로 표현하였고 y축은 대수 스케일로 순방향 전류와 역방향 전류를 표현한 것이다. pn 접합 다이오드는 양호한 역방향 포화 전류 특성

을 보이고 있으며, 대수 스케일의 순방향 전류-전압 곡선으로부터 산출한 이상 인자인 n 값은 1.19 이었고, 이 다이오드의 순방향 전류와 역방향 전류의 차이인 on/off 값은 약 5 order 정도이었다.

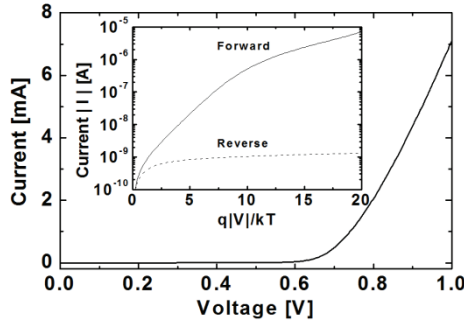


Fig. 5. Measured current-voltage characteristics of the pn diode structure with amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrates. The insert is the current-voltage characteristics of log scale.

본 연구의 p-Si(100) 기판 위에 증착시킨 비정질 n형 실리콘을 이용한 디바이스로서의 태양전지 적용 가능성을 확인하기 위하여 적정 공정을 진행하여 태양전지를 완성하였다. Fig. 6에 완성시킨 태양전지의 전면 사진을 보인다. 셀 면적은 $20 \times 20 \text{ mm}^2$, 핑거의 폭은 0.1 mm, 핑거와 핑거간의 간격은 2mm로 설계되어 있다.

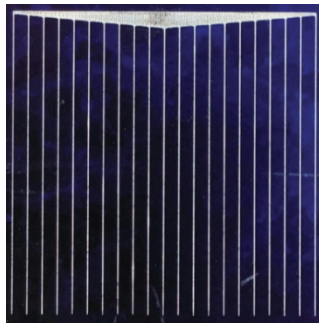


Fig. 6. Photograph of the fabricated solar cell with amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrate.

Fig. 7에 p-Si(100) 기판 위에 증착시킨 비정질 n형 실리콘 박막 구조를 가지는 태양전지의 특성을 보인다. Table 2에 제작한 태양전지 측정값을 정리하였다. Fig. 7의 태양전지 전류-전압 특성을 보면 직렬 저항($R_s \cong 1.2 \Omega$)은 비교적 높았고 병렬 저항($R_{sh} \cong 22.6 \Omega$)도 비교적 낮았기 때문에 발생하는 곡선의 기울기의 완만함으로 인해 제작한 셀의 효

율은 예상보다 낮았으나, 앞으로 이러한 구조의 태양전지 특성은 스크린 프린팅 전극 공정 등의 셀 공정 최적화를 통해 개선되리라고 기대하고 있다.

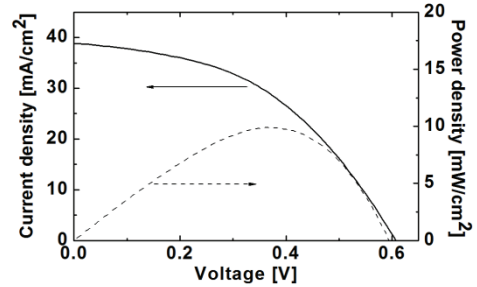


Fig. 7. Illuminated AM1.5 J-V characteristics for the fabricated pn solar cell with amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrate.

Table 2. Measured output characteristics of fabricated solar cells with amorphous n-type silicon thin film on p-Si (100) substrate.

Characteristic parameters	pn solar cell
J_{sc} [mA/cm ²]	38.9
V_{oc} [mV]	602
Fill factor [%]	66.47
Efficiency [%]	10.87

4. 결 론

RPCVD 장비를 이용하여 p-Si(100) 기판 위에 아미노계인 DIPAS 소스와 TDMA-Sb 소스를 써서 형성시킨 실리콘 박막은 비정질이며 n형임을 확인하였다. 또한, 이 구조를 이용한 스크린 프린팅 법을 적용하여 제작한 태양전지의 디바이스 동작을 확인하였다. 형성시킨 실리콘 박막은 $6.83 \times 10^{18} \sim 1.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 범위의 전자 캐리어 농도와 $62 \sim 89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 범위의 전자 이동도를 얻었다. 제작한 pn 접합 다이오드의 이상 인자는 1.19이었고, 제작한 태양전지의 효율은 10.87 %로 비교적 낮았으나 공정 온도 등의 공정 최적화를 통해 개선되리라고 기대하고 있다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. http://www.wwfkorea.or.kr/news_resources_home1/news/?uNewsID=229870
2. <http://www.electimes.com/article.php?aid=1489618121142726005>
3. Seba, T., Clean Disruption of Energy and Transportation, Tony Seba, 2014.
4. Spear, W. E. and LeComber, P. G., "Substitutional Doping of Amorphous Silicon", Solid State Communication, 17(9), pp. 1193-1196, 1975.
5. Kim, K. -H., "Fabrication and Properties of Si Films by using DIPAS Source", J. of Korean Inst. of Inform. Technol., 12(1), pp. 25-30, 2014.
6. Kim, K. -H. and Chen, Hong Bin, "Fabrication and Properties of Antimony-doped Si Thin Films", J. of Industrial Science Research of Cheongju Univ., 34(2), pp. 203-208, 2017.
7. Kim, K. -H., "Fabrication and Properties of PECVD Silicon Nitride Films using a Tris(dimethylamino)silane of Aminosilane Precursor", J. Korean Phys. Soc., 67(12), pp. 2115-2119, 2015.

접수일: 2017년 5월 16일, 심사일: 2017년 6월 19일,
게재확정일: 2017년 6월 22일