



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學碩士 學位論文

산화아연을 이용한 층교환 성장법을 통  
한 다결정 실리콘 박막의 성장에 관한  
연구

A Study on the Growth of Polycrystalline-Silicon Thin  
Films by Layer Exchange Process on ZnO

指導教授 張 志 豪



2014年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

張 原 範

本 論文을 張原範의 理學碩士 學位論文으로  
認准함

委員長 梁 璿 (印)

委 員 金 泓 承 (印)

委 員 張 志 豪 (印)



2014 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

# 목 차

<b>List of Tables</b> .....	4
<b>List of Figures</b> .....	5
<b>Abstract</b> .....	7

## 1. 서 론

1.1 산화아연의 특성 및 응용 .....	9
1.2 다결정 실리콘의 필요성 및 문제점	
1.2.1 이론적 배경 .....	10
1.2.2 다결정 실리콘 성장방법의 문제점 .....	11
1.3 최종 연구 목적 .....	12
1.4 참고문헌 .....	13

## 2. 실험 및 분석 방법

2.1 성장 단계	
2.1.1 sputter 법 .....	15
2.1.2 열증착법 .....	17
2.2 분석	
2.2.1 Optical microscope (OM) .....	19
2.2.2 Raman spectroscopy (Raman) .....	21
2.2.3 Electron backscatter diffraction (EBSD) .....	24
2.2.4 Atomic force microscopy (AFM) .....	25
2.2.5 Energy dispersive spectroscopy (EDS) .....	27
2.3 참고문헌 .....	28

## 3. Al-Si 층 교환 성장에서 ZnO 표면 거칠기가 Si 재결정화에 미치는 영향

3.1 서론 .....	29
3.2 실험내용 .....	30
3.3 ZnO 표면 거칠기를 이용해 성장된 실리콘의 재결정화 특성	
3.3.1 ZnO의 표면 거칠기 제어 .....	32
3.3.2 poly-Si의 결정형상 분석 .....	34
3.3.3 층 교환 성장법을 통해 성장된 poly-Si 분석 .....	36

3.3.4 poly-Si 결정화율 분석 .....	38
3.3.5 poly-Si 배향성 분석 .....	40
3.4 참고문헌 .....	43
<b>4. ZnO를 이용한 Al-Si 층 교환 성장에서 열처리 온도가 Si 재결정화에 미치는 영향</b>	
4.1 서론 .....	44
4.2 실험내용 .....	45
4.3 열처리 온도에 따라 성장된 다결정 실리콘의 결정 특성	
4.3.1 poly-Si 결정형상 분석 .....	46
4.3.2 poly-Si 결정화율 분석 .....	48
4.3.3 poly-Si 배향성 분석 .....	50
4.3.4 poly-Si 광학적 특성 분석 .....	52
4.4 참고문헌 .....	54
<b>5. Al-Si 층 교환 성장에서 ZnO 표면 patterning이 Si 재결정화에 미치는 영향</b>	
5.1 서론 .....	56
5.2 실험내용 .....	58
5.3 ZnO patterning을 이용해 성장된 다결정 실리콘의 결정 특성	
5.3.1 ZnO 식각을 통한 표면 변화 분석 .....	59
5.3.2 poly-Si의 결정형상 분석 .....	61
5.3.3 poly-Si의 결정화율 분석 .....	63
5.3.4 poly-Si의 결정성 분석 .....	65
5.4 참고문헌 .....	67
<b>6. 요약 및 결론</b> .....	68
<b>7. 이력서</b> .....	69
<b>8. 감사의 글</b> .....	74

## List of Tables

Table. 3.1 Summary of the surface roughness of ZnO, ALE conditions, average grain size, and preferential (100) orientation coverage for each sample.



## List of Figures

Fig. 2.1 Schematic illustration of sputter chamber.

Fig. 2.2 Schematic illustration of thermal evaporation system.

Fig. 2.3 Schematic illustration of Optical microscope.

Fig. 2.4 Schematic illustration of Raman scattering.

Fig. 2.5 Schematic illustration of Atomic force microscope.

Fig. 3.1 Schematic drawing of the fabrication process of poly-Si layer by the ZnO assisted aluminum-induced layer exchange process: (a) amorphous-Si/Al/ZnO/glass stacked sample (as-deposited sample), (b) Al/poly-Si/ZnO/glass stacked sample (layer exchanged sample), (c) poly-Si/ZnO/glass (after etching of the Al layer on the surface).

Fig. 3.2 Optical micrograph of the annealed samples at 577°C for 0, 30, 40, 180min ; (a) sample-A, (b) sample-B, and © sample-C. The black areas in the picture correspond to the poly-Si grains.

Fig. 3.3 Atomic force microscope images of the ZnO grown on a glass substrates : (a) ZnO/glass (ZnO RMS: 0.73 nm), (b) ZnO/glass (ZnO RMS: 1.43 nm), (c) ZnO/glass (ZnO RMS: 2.4 nm). The insets in the upper-left corner are the pictures of each sample.

Fig. 3.4. Cross-sectional SEM images and EDS mapping of the sample; (a) as-deposited sample with a stacking sequence of amorphous-Si/Al/ZnO/glass, and (b) annealed sample at 577 °C for 3hour which has a stacking sequence of Al/poly-Si/ZnO/glass.

Fig. 3.5 Annealing time dependency of crystallized fraction. The crystallization rate of poly-Si is closely related with the roughness of ZnO.

Fig. 3.6 In-plane EBSD images of the samples; (a) sample-A, (b) sample-B, and (c) sample-C. One can observe that the preferential orientation of the poly-Si is closely related with the roughness of ZnO.

Fig. 4.1 Optical micrograph of the annealed samples at 500 ~ 600°C for 0, 15, 30, 40, 180min ;(a)sample-A, (b)sample-B, and (c)sample-C. The black areas in the picture correspond to the poly-Si grains.

Fig. 4.2 Annealing time dependency of crystallized fraction. The crystallization rate of poly-Si is closely related with annealing temperature.

Fig. 4.3 In-plane EBSD images of the samples; (a) sample-A, (b) sample-B, and (c) sample-C. One can observe that the preferential orientation of the poly-Si is closely related with annealing temperature.

Fig. 4.4 Raman spectra of the samples : (a) as-deposited, (b) Sample-A, (c) sample, (d) Sample-C. We can observe that the crystalline quality of poly-Si is closely related with annealing temperature.

Fig. 5-1. The acid etched hole in the ZnO/glass by using scanning electron microscopy : (a) as-deposited, (b) sample-A : 4.5 um (hole size), (c) sample-B : 5.3 um (hole size), (d) sample-C : 6.1um (hole size).

Fig. 5-2 Optical micrograph of the annealed samples at 577°C for 0, 1, 2, 3, 10min ;(a)sample-A, (b)sample-B, and (c)sample-C. The color areas in the picture correspond to the poly-Si grains.

Fig. 5-3 Annealing time dependency of crystallized fraction. The crystallization rate of poly-Si is closely related with hole size ; (a) sample-A : 4.5 um, (b) sample-B : 5.3 um, (c) sample-C : 6.1um.

Fig. 5-4 Transmission electron microscopy diffraction pattern of the annealed samples at 577°C for (a)1, (b)180min.



# **A Study on the Growth of Polycrystalline-Silicon Thin Films by Layer Exchange Process on ZnO**

Won-beom Chang

Department of Applied Sciences  
Graduate School of Korea Maritime University

## **Abstract**

High-quality polycrystalline silicon (poly-Si) has attracted much attention because of its wide range of applicability in electronics, such as thin-film transistors (TFT) and solar cell. However, growth of poly-Si layer on a low cost substrate with large area is still difficult. In this thesis, it was proposed to grow poly-Si layer on a glass substrate by layer exchange method on ZnO layer, and the effect of ZnO surface and annealing temperature was discussed in terms of growth rate, crystallized fraction, diameter, and orientation of poly-Si nuclei.

First of all, it has been investigated on the effect of surface roughness of zinc oxide (ZnO) layer on the growth of poly-Si layer. It was found that the growth rate, grain size, crystallized fraction and preferential orientation are closely related with the surface roughness of the underlying ZnO layer. As the ZnO surface roughens, growth rate, grain size, and crystallized fraction increase, and preferential orientation of (100) direction was appeared as well. The poly-Si layer formed on a ZnO with a roughness of 2.4 nm in root-mean-square revealed fast growth rate (40 minutes), large grain size (~20  $\mu\text{m}$ ) and high crystallized fraction (51 %) with a preferential (100) orientation.

In the next part, it has been investigated on the effect of annealing

temperature to the layer exchange process. Annealing was performed at 500 ~ 600°C. It was found that the preferential orientation and growth rate of poly-Si layer is closely related with the annealing temperature. As the annealing temperature increasing, faster growth rate, larger crystallized fraction and (100) preferential orientation was observed.

Consequently, it was provided that a new approach to obtain large grain size poly-Si on glass substrate that contains ZnO light scattering and transparent conducting layer. It is expected to be used for the high performance thin film poly-Si based solar cell.



# 제 1 장 서론

## 1.1 산화아연의 특성 및 응용

ZnO는 II-VI족 직접 천이 형 반도체로 넓은 밴드 갭과 우수한 전자 이동도, 포화전자속도, 열전도도 등의 특성으로 인해 물리, 화학적으로 여러 뛰어난 특성을 가지고 있어 현재 많은 관심을 받고 있다.

II-VI족 화합물인 ZnO는 우르짜이트 (wurzite) 결정 구조를 가지는 넓은 밴드갭 (상온에서  $E_g=3.37\text{eV}$ )반도체로서 청색에서 자외선 영역의 빛을 내는 발광 다이오드, 레이저 다이오드 등과 같이 다양한 광소자 재료로 주목 받고 있다 [1]. 또한 우수한 가시광선 영역의 투과성으로 새로운 광학, 광전자 재료로 쓰일 뿐만 아니라, 투명 전도 산화막 (Transparent conductive oxide)으로 사용될 수 있으며, 자외선 영역부터 적외선 영역까지의 강한 광학적인 흡수 물질로 활용된다 [2].

## 1.2 다결정 실리콘의 필요성 및 문제점

### 1.2.1 이론적 배경

최근 석탄·석유와 같은 광물 자원의 한계성과 지구 온난화와 같은 환경 문제로 인해, 태양광 발전은 친환경 에너지를 생산하는데 중요한 기술로 각광을 받고 있으며, 태양광 발전 시장은 지난 10년간 매년 40% 이상의 높은 성장률이 지속되고 있다[3]. 기존의 발전방법에 비해서 태양광 발전 시스템은 상대적으로 높은 발전단가를 가지는 기술로, 시스템 구성요소 중 태양광 모듈이 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 또한 모듈 단가의 절반 이상을 기판이 차지하고 있는 구조이다[4, 5]. 즉, 태양광 발전 시스템의 높은 비용은 태양광 발전의 원재료가 되는 Si 기판의 높은 단가에서 기인한 것이다[6]. 따라서 현재 Si 웨이퍼의 박형화와 웨이퍼 형태가 아닌 구 형태의 Si 활용, 그리고 원료 재생 등에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 중·장기적 대안으로는 고도의 금속 정련 기술을 이용해 생산된 Si를 원료로 한 저가의 기판을 활용한 태양전지 제조, Si 및 화합물 반도체 박막을 활용한 박막형 태양전지 등의 방법도 연구 중에 있다[7~10].

## 1.2.2 다결정 실리콘 성장방법의 문제점

이종기판 위에 다결정 실리콘 박막 형성 방법은 650°C이하의 온도영역에서 다결정 실리콘 박막을 얻는 HWCVD(hot-wire chemical vapor deposition)[11~16]와 SPC(solid phase crystallization)이 있다[19~22]. SPC는 비정질 실리콘 박막을 형성 후 열처리를 통해 다결정 실리콘 박막을 얻는다. 일반적으로 비정질 실리콘은 600°C 이상의 온도에서 24시간 이상의 열처리를 통해서만 결정화가 이루어진다[12, 16]. 하지만 이는 생산성 측면에서 비효율적이며, 생산단가가 비싸기 때문에 단시간의 열처리로 결정화를 유도할 수 있는 방법과 생산 단가를 절감하는 방법으로 glass 등과 같은 저가의 기판 위에 다결정 Si 박막을 성장시켜 태양전지를 개발하고자 하는 제안이 있다[17, 18]. 그 중 하나로 금속을 이용하여 저온에서 결정화를 유도하는 금속 유도 결정화(metal induced crystallization, MIC) 방법이 있다. MIC법 중 알루미늄(aluminium, Al)을 사용하는 방법을 ALE(aluminium layer exchange)라 하며, ALE는 층교환 (layer exchange) 현상을 이용한 것으로 Al과 Si의 공융 온도 (577°C)에서 Al 과 Si이 액상으로 변하여 층교환이 일어나고, 그 결과 a-Si 이 재결정화 과정을 거쳐 다결정 Si으로 결정화 되어 유리기판 위에 다결정 Si박막이 형성된다[11]. 이러한 재결정화 과정은 통상 수 시간 정도가 필요하며 제작된 다결정 Si을 기판으로부터 제거하여 전극형성 공정을 거쳐야 태양전지 제작이 가능하다. 또한 재결정화를 통해서 얻어지는 결정립의 크기와 결정화 방향 등은 연구 그룹별로 다르며 아직까지는 이를 제어할 수 있는 검증된 방법이 보고되지 않았다.

### 1.3 최종연구 목적

본 연구의 목적은 유리 기판 위에 큰 결정립을 가진 다결정 실리콘을 제조하는 기술을 개발하는 것으로 이러한 방법은 제조 가격이 단결정 실리콘보다 저렴하고 대면적으로 적용이 용이하며, 특히 태양전지에서 저온 공정 기반의 비정질 실리콘 결정화는 전체적인 태양전지 제조 가격을 낮출 수 있어 매우 중요하다.

본 연구에서는, 단시간의 열처리로 결정화를 유도할 수 있는 방법 중 하나로 촉매 금속을 이용하여 저온에서 결정화를 유도하는 층 교환 성장법(aluminium layer exchange)을 이용하였다. 특히 박막 태양전지에서 실리콘 흡수층 아래에 ZnO를 사용하여 효율적으로 결정성장을 제어하고 ZnO박막 위에서 재결정화가 진행된다면 ZnO표면의 영향으로 다결정 Si의 결정화 과정을 제어할 수 있다고 판단하였으며, 또한 ZnO는 잘 알려진 투명전극 물질이므로 별도의 전극형성 공정이 필요 없다는 점에 착안하여 ZnO를 이용한 층교환 성장법에 관하여 연구를 시작하였다. 특히 ZnO가 층교환 성장에 미치는 영향을 조사하여 고효율 박막태양전지 개발이 가능한 층교환 성장법을 제안할 목적으로 연구를 진행하였다.

## 1.4 참고문헌

- [1] C. X. Xu, and X. W. Sun, Appl. Phys. Lett. 83,3806(2003).
- [2] W. W.Wilson,Y.Akira,andT.Kiyoshi,J.Appl.Phys.70,7119(1991).
- [3] Dominique Sarti and Roland Einhaus, Sol. Energy Mater.Sol. Cells. 72(2002)27.
- [4] G. Ekanayake, T. Quinn and H.S. Reehal, J. Crystal Growth 293 (2006) 351.
- [5] J. Schneider, et al., J. Non-crystalline solids 352 (2006) 972.
- [6] Birgit von Ehrenwall, et al. J. Eletrochemi. Soc. 147(2000) 340.
- [7] Zhengxia Tang, et al., Thin Solid Films 517 (2009) 5611.
- [8] Dries Van Gestel, et al., Thin Solid Films 516 (2008) 6907.
- [9] O. Nast, et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3214.
- [10] O. Nast, et al., J. Appl. Phys. 88 (2000) 124.
- [11] Y. Sugimoto, N. Takata, T. Hirota, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, and H. Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 4770.
- [12] R. B. Bergmann, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 46 (1997) 147.
- [13] T. Matsuyama, et al., J. Non-Cryst. Solids. 198 - 200 (1996) 940.
- [14] R. S. Sposili and J. S. Im, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2864.
- [15] K. Ishikawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 731.
- [16] R. Petinot, J. Non-Cryst. Solids, 227 - 230 (1998) 1207.
- [17] G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender, and E. Bucher: Sol. Energy Mater. Sol. Cells 26 (1992) 345.
- [18] D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, J. Cryst. Growth 311(2009) 3581.

- [19] S. R. Herd, P. Chaudhari, and M. H. Brodsky, J. NonCryst. Solids 7 (1972) 309.
- [20] M. S. Haque, J. Appl. Phys. 75 (1994) 3928.
- [21] T. J. Konno and R. Sinclair, Mater. Sci. Eng. A179/A180 (1994) 426.
- [22] Y. Masaki, T. Ogata, H. Ogawa, and D. I. Jones, J. Appl.Phys. 76 (1994) 5225.



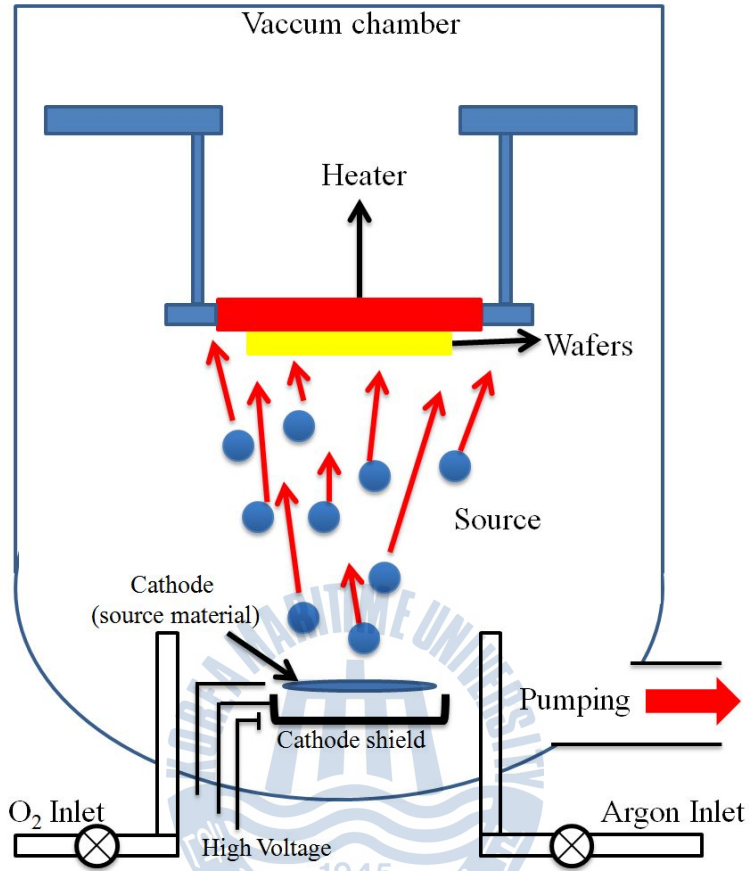


## 제 2 장 실험 및 분석 방법

### 2.1 성장단계

#### 2.1.1 스퍼터법

스퍼터 방식은 본 연구에서 투명전극의 재료인 ZnO와 비정질 실리콘을 성장하는데 사용되는 방법이다. 스퍼터 법은 Fig. 2.1과 같이 쉬운 증착방법으로 대면적에 비교적 양호한 품질의 ZnO 박막 및 실리콘을 형성할 수 있다. 기체의 압력이  $10\sim 10^{-3}$  Pa 정도의 진공내에서 두 개의 전극 간에 고전압을 인가 시키면 양 전극에 생기는 글로우 방전을 이용하여 ion을 형성하고 이를 전장으로 가속하여 고체 표면에 충돌 시킨다. 이때 고체 내부에 원자와 분자들은 운동량 교환을 통해서 표면 밖으로 튀어나오게 되며, 전자와 기체 분자와의 비탄성 충돌에 의한 target의 입자 방출로서 이루어지는 증착과정이다. 이때 충돌에너지는 target 물질을 증발시키는데 필요한 열에너지의 약 4배 이상의 에너지를 가져야 물질에서 원자를 때려 탈출시키는데 충분하며, 화학적, 열적 과정이 아닌 physical momentum exchange process 로 거의 모든 물질을 target 으로 사용할 수 있다 [1]. 또한 플라즈마를 유지하는데 가장 중요한 역할을 하는 것은 이차전자이며, 플라즈마 내에서 추가적인 이온화를 일으키고 가속된 이온이 가지고 있는 에너지와 운동량의 전이, 충돌로 인한 가열, 이온과 원자의 확산등에 의해 스퍼터 반응이 영향을 받는다 [1,2].

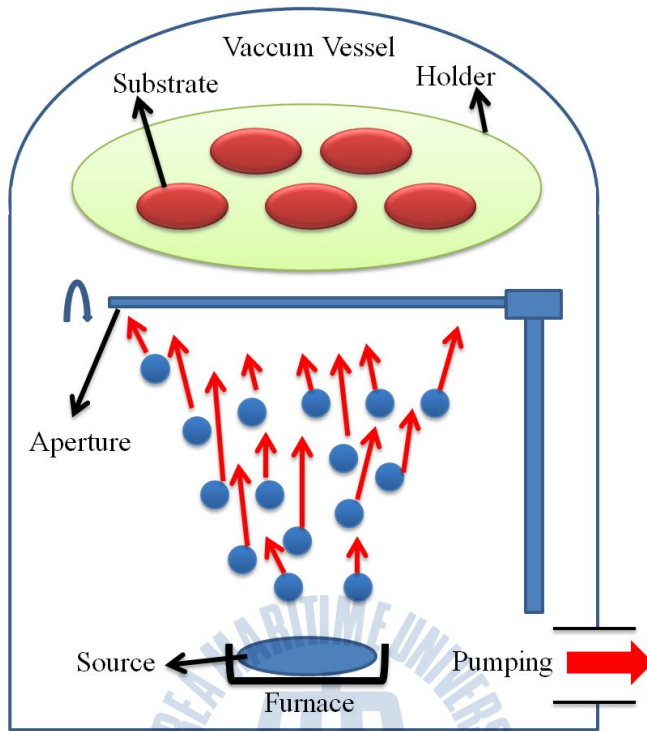


**Fig. 2.1 Schematic illustration of sputter chamber.**

## 2.1.2 열증착법

본 연구에서는 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 제작하기 위해 앞서 촉매 금속인 Al층을 열증착법을 이용하여 성막하였다. 열증착법은 Fig. 2.2와 같이 금속 재료를 증착시키기 위해 고진공( $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7}$  Torr)에서 보트를 가열하여 보트위에 놓인 금속을 녹여 증발시키는 것이다. 이때 증발된 금속은 웨이퍼 표면에 닿아 응축되는 방식으로 증착이 이루어진다 [3]. Fig. 2.2에서와 같이 금속은 저항 가열 소스 홀더(보트)위에 놓이게 되며, 챔버 내에 진공을 만들고 원하는 진공상태에서 보트에 전원을 인가시켜 금속을 증발시킨다.





**Fig. 2.2 Schematic illustration of thermal evaporation system.**

## 2.2 분석

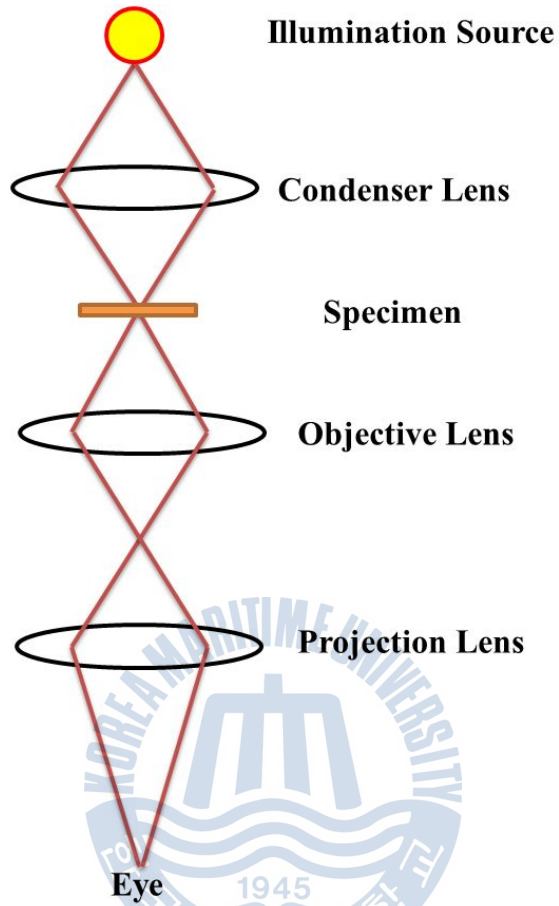
### 2.2.1 Optical microscope (OM)

광학현미경은 표본으로부터 빛을 사용하여 대물렌즈에 의해 표본이 확대된 실상을 맺고, 이것을 접안렌즈에 의해서 재 확대하는 장치이다. 일반적으로 현미경이라고 할 때는 이것을 가리킨다. 종류에는 보통현미경·자외선현미경·적외선현미경·형광현미경·암시야현미경·위상차현미경·편광현미경·간섭현미경 등이 있다. 현미경은 원래 2개의 렌즈의 결합으로 구성되어 있다. 대물렌즈는 초점거리가 극히 짧은 렌즈이며 물체가 확대된 실상을 만들고, 접안렌즈는 그것을 보는 확대경이다. 대물렌즈와 접안렌즈는 1개의 원통의 양단에 장치되며, 그 원통의 길이는 기계통 길이라고 불린다. 현미경의 배율은 대물렌즈의 배율과 접안렌즈의 배율을 곱하여 셈할 수 있으며, 그 배율의 수치는 렌즈에 새겨져 있다.

현미경의 능력은 그 배율과 식별할 수 있는 최소의 간격, 즉 분해능으로 결정된다. 이 크기는 빛의 회절에 의해 결정되며, 분해능( $d$ )은 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$$

이 중  $n$ 은 굴절률(refractive index)이고,  $\lambda$ 는 사용하는 광선의 파장이다.  $\alpha$ 는 대물렌즈에 입사하는 광선과 렌즈의 광축의 최대각이다. 또한 여기서  $n \sin \alpha$ 는 개구수(numerical aperture)라고 하며, 대물렌즈의 원통에 배율과 함께 새겨져 있다. 현미경은 확대율이 크기 때문에 상이 어두워서 특별한 조명장치가 필요하다. 생물 표본 등의 투과성이 있는 물체에 대해서는 재물대 밑에 집광렌즈를 두어 투과조명을 하게 마련이지만 쇠붙이 등의 불투명한 표본인 경우에는 대물렌즈를 집광렌즈에 대응하여 반사조명을 하게 된다.



**Fig. 2.3 Schematic illustration of Optical microscope.**

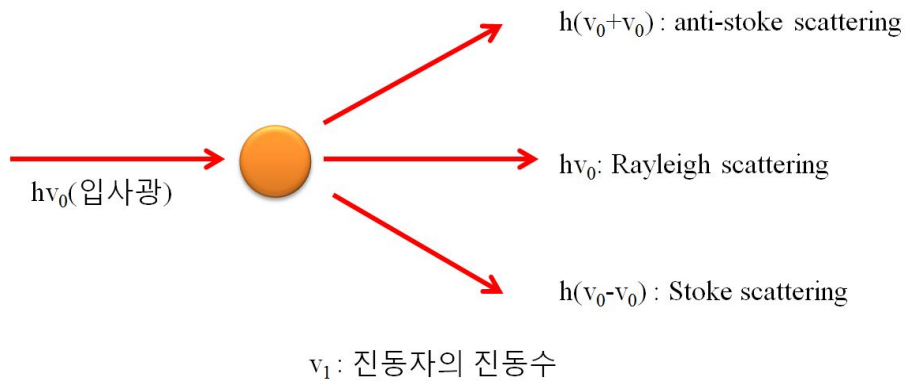
## 2.2.2 Raman spectroscopy (Raman)

라만(Raman) 분광학은 단색광의 빛을 쪼여준 액체 시료로부터 입사된 단색광과 다른 파장의 빛이 산란되는 현상을 분광학 기술로 개발시켜 현재는 IR 분광법(infrared spectroscopy)과 함께 진동 모드의 변화를 추적함으로써 분자의 구조와 특성을 밝히는 진동분광학(vibrational spectroscopy)이란 학문영역의 독자적인 한 영역을 구축하고 있다. 이 라만 분광법은 원래 빛의 약한 라만 산란현상을 이용하였기 때문에 적외선 분광법보다 먼저 태동을 하였으면서도 발전 속도가 느려 적외선분광법만큼 그 동안 많이 활용되지 못했는데, 광원으로써 출력이 좋은 레이저의 출현과 함께 급속도로 발전하여 지금은 여러 연구 분야에서 각광을 받고 있는 진동분광학중의 하나이다. 라만분광법은 진동운동을 하고 있는 분자에 단색광의 입사광을 쪼여줄 때 그 분자가 가지는 진동자들이 입사광의 에너지를 자신이 진동하는 에너지만큼 흡수, 방출, 또는 아무 변화 없이 그대로 통과시켜 입사광의 에너지와는 다른 3 가지 형태의 빛을 내놓게 되는데 이것이 라만산란현상의 기본이 되고 있다. 분자가 외부로부터 입사된 빛에너지( $v_0$ )에서 일정 에너지( $v_1$ )를 흡수하는 Stokes scattering( $v_0 - v_1$ ), 이미 들떠 있던 분자들로부터 에너지를 얻어서 더 높은 진동수를 가지는 anti-Stokes scattering( $v_0 + v_1$ ), 그리고 입사광과 동일한 에너지를 내는 Rayleigh scattering이 기본 산란 현상이다. 이 세 가지 산란 중 라만 분광법에서 가장 많이 사용하는 분야는 Stokes 산란인데 이것은 Stokes 산란의 세기는 어떤 진동모드의 바닥상태, 즉 진동에너지준위  $v=0$  상태에 존재하는 분자들의 수에 비례하며, 반면에 anti-Stokes 산란은  $v=1$  상태에 존재하는 분자들의 수에 비례 하게 되는데  $v=0$ 와  $v=1$ 에 분포되는 분자들의 수는 볼츠만 분포식을 따르므로 실내온도에서 대부분의 분자들은 바닥상태에 많이 존재하게 되어 Stokes 밴드의 크기를 추적함으로써 분자들 수의 증감을 알 수 있는 것이다. 따라서 Stokes 밴드의 위치로부터는 진동모드의 에너지를 밴드의 크기로 부터는 분자들의 양을 측정할 수 있기 때문에 라만 스펙트럼을 얻음으로써 그 시료의 특성과 분자구조를 규명할 수 있는 것이다. 식으로 표현된 라만산란은  $\mu = aE$ 로 나타낼 수 있는데 여기서  $\mu$ 는 유발쌍극자 모멘트,  $a$ 는 분자의 편극율, 그리고  $E$ 는 빛의 전기장이다. 위의 식에 바탕을 두고 분자의 관점에서 보면 진동하면서 분자의 전

자운이 쉽게 움직일 수 있는, 즉 편극율이 큰 분자일 때 그리고 입사광  
관점에서 보면 에너지가 큰(짧은 파장) 광원을 사용할 때 좋은 시그널을  
얻을 수 있다[4].







**Fig. 2.4 Schematic illustration of Raman scattering.**



### 2.2.3 Electron backscatter diffraction (EBSD)

시편에 입사된 전자빔은 크게 탄성 산란(elastic scattering)과 비탄성 산란(inelastic scattering)으로 나눌 수 있다. 원자핵에서 탄성 산란된 전자는 Laue의 회절 조건을 만족하는 방향으로 입사된 에너지를 잃지 않고 회절 되어 나온다. 이러한 회절 전자가 TEM에서 특정한 회절 패턴을 구성하는 것이다. 또한, 대부분의 비탄성 산란된 전자는 시편 내부에서 방출되게 되는데, 이를 이용하면 SEM 이미지를 구성할수 있게 된다. 비탄성 산란된 전자들은 특성 X-선이라든지, 오제이 전자 등을 방출시키기도 하는데, 이러한 반응은 시편의 원소를 분석하는데 유용하게 이용된다. EBSD 패턴은 기쿠치 패턴과 동일한 원리로 형성된다. 시편에서 약하게 비탄성 산란된 전자는 입사 빔과는 달리 시편내의 모든 방향으로 산란되어 나간다. 약하게 비탄성 산란된 전자들이 각 {hkl} 결정면에 대한 다음의 Bragg의 조건을 만족하게 되면 그 방향으로 탄성 산란되어 나가게 된다.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

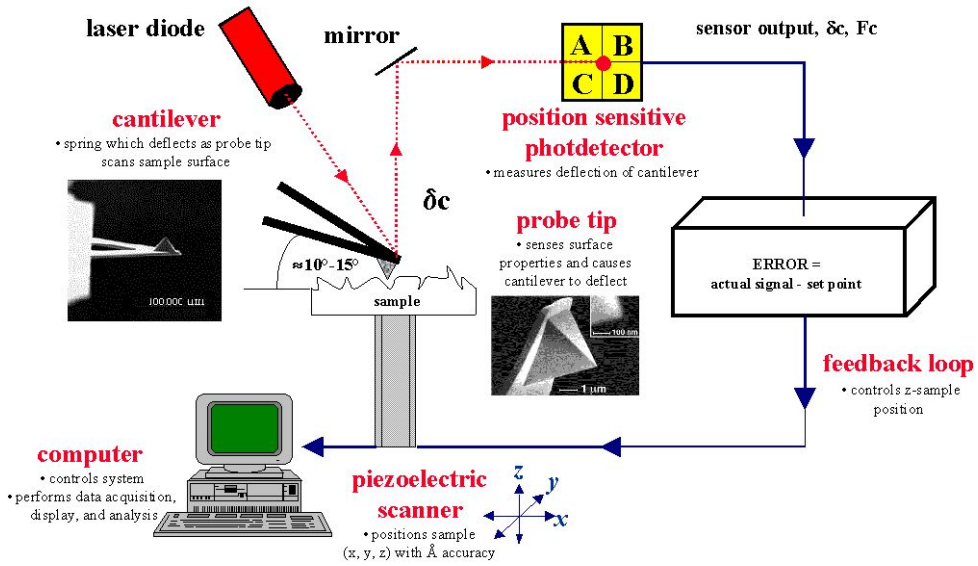
이 경우 비탄성 산란된 전자는 입사 때의 에너지를 거의 잃지 않기 때문에 위 식의 파장 값은 입사 전자빔의 파장으로 간주할 수 있다. 또한, 이러한 전자는 모든 방향에서 입사되는 전자로 생각할 수 있기 때문에 전자는 하나의 회절점이 아닌 원추형의 방향으로 회절 되어 나가게 된다. 이를 Kossel-cone이라고 하며 기쿠치 패턴은 한 쌍의 원추의 일부분인 한 쌍의 선으로 나타나게 된다. 한 쌍의 기쿠치 선은 그 선에 평행한 {hkl}면을 의미하고, 그 간격은 면간 거리와 다음의 관계를 가진다.

$$\omega d_{hkl} = C$$

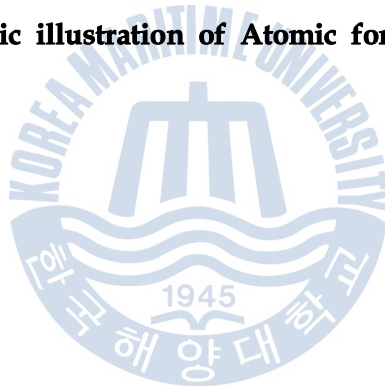
여기에서  $\omega$ 는 평행한 기쿠치 선간 거리이고, C는 카메라 상수이다. 이러한 기쿠치 선들의 집합에서 선간 거리를 이용하여 각 선들의 지수를 결정하면, 각 기쿠치선이 만나는 pole의 지수를 결정할 수 있고 이로부터 입사 빔의 방위를 정확히 결정할 수 있게 된다[5].

## 2.2.4 Atomic force microscopy (AFM)

AFM은 원자간 력 현미경으로 절연물의 미세한 탐침을 절연물 표면에 원자의 크기까지 근접시키면 양자의 원자간에 힘이 작용한다. Fig. 2.5와 같이 탐침을 캔틸레버(cantilever ; 외팔보)의 끝에 매달아 놓고, 캔틸레버를 통해 흐르는 전류가 일정한 값이 되도록 높이를 조정하면서 좌우, 전후로 주사하여 시료 표면에 접근시키면 캔틸레버의 원자와 시료표면의 원자 사이의 간격에 따라 인력과 척력이 작용하게 되고 각각의 힘을 이용하여 Contact 모드와 non-contact 모드로 나눈다[6, 7]. Contact mode 에서는 척력을 사용하는데 그 힘의 크기는 1~10 nN 정도로 아주 미세하지만 캔틸레버는 그 힘에 의해 휘어지게 된다. 캔틸레버가 아래위로 휘는 것을 측정하기 위해 레이저를 캔틸레버에 비추고 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 포토다이오드 (photodiode)를 사용하여 측정한다. 캔틸레버의 움직임을 구동기에 feedback하여 캔틸레버가 일정하게 휘도록 유지시키면 탐침 끝과 시료사이의 간격도 일정해지므로 시료의 형상을 측정해낼 수 있다. Non-contact mode 에서는 원자사이의 인력을 사용하는데 그 힘의 크기는 0.1~0.01 nN 정도로 contact mode에 비해 훨씬 작아 손상되기 쉬운 부드러운 시료를 측정하는데 적합하다. 원자간 인력의 크기가 너무 작기 때문에 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없어 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 진동 시킨다. 시료 표면에 다가가면 원자 간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 lock-in amp 로 측정한다. 원자 간에 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰할 수 있다.



**Fig. 2.5 Schematic illustration of Atomic force microscope[8].**



## 2.2.5 Energy dispersive spectroscopy (EDS)

Energy Dispersive Spectrometer (EDS 또는 EDAX)는 전자현미경에 부착되어 시료의 성분을 분석하는 장비로서 고 에너지의 전자빔이 시편과 반응하여 시편의 구조 및 화학조성 정보를 간직한 다양한 Signal 중 특성 X-ray를 이용하여 시편의 성분을 분석합니다. 입사빔에 의한 내각 전자의 방출로 원자에 발생하는 Deexcitation과정 동안 생성되는 특성 X-ray를 이용하는 성분 분석 방법은 특성 X-ray의 에너지를 이용하는 EDAX와 특성 X-ray의 파장과 양을 측정하여 정성분석과 정량분석을 하는 Wave Length Dispersive X-ray Spectroscopy (WDS)가 있습니다. EDAX는 X-ray 검출에 주로 Si(Li) 또는 Ge 반도체 소자가 가장 널리 이용되고 있습니다. EDAX는 WDS에 비하여 peak의 분해능 과 정량분석시의 정밀도 떨어지는 단점이 있으나 조작이 매우 간단하여 초보자도 쉽게 사용할 수 있으며 신호수집 시간이 짧아 많은 양의 데이터를 처리할 수 있으므로 보다 많이 사용되고 있습니다.



## 2.3 참고문헌

- [1] Rainer Behrisch and Wolfgang Eckstein, "sputtering by particle bombardment", (Springer-Berlin, 1981).
- [2] Gerald Rampf, Infineon; and Robert McCafferty, Curvaceous Software, "Devising an APC strategy for metal sputtering using residual gas analyzers", Technical article, Jul/Aug (2002).
- [3] Bharat Bhushan, "Encyclopedia of Nanotechnology", (Springer Science + Business Media B. V., 2012).
- [4] 라만 분광학의 이해, 대한소화기내시경학회지 (2004) 120-125.
- [5] 정의진, 유상임, 한국세라믹학회, Vol. 5 (2002) 54-62.
- [6] Drummy, F. Lawrence, Yang, Martin junyan, C. David Ultramicroscopy 99 (4) (2004) 247.
- [7] Giessibl, J. Franz, Reviews of Modern Physics 75 (2003) 949.
- [8] <http://blog.nus.edu.sg>, ME4105 Precision Engineering Specialization (2012).

## 제 3 장 Al-Si 층 교환 성장에서 ZnO 표면 거칠기가 Si 재결정화에 미치는 영향

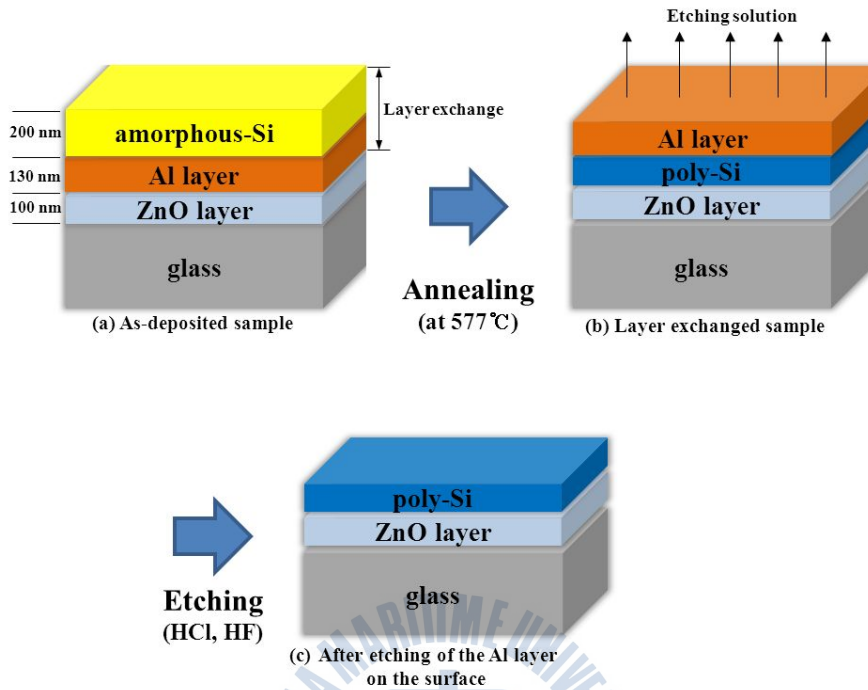
### 3.1 서론

다결정 실리콘을 성장 시키기 위해 ALE는 층교환 (layer exchange) 현상을 이용한 것으로 Al과 Si의 공융 온도 (577°C)에서 Al 과 Si이 액상으로 변하여 층교환이 일어나고, 그 결과 a-Si 이 재결정화 과정을 거쳐 다결정 Si으로 결정화 되어 유리기판 위에 다결정 Si박막이 형성된다. 본 연구는 층교환 현상을 이용하여 Al 과 Si 의 공융 온도(577°C)에서 열처리를 진행하였으며, ZnO박막위에서 재결정화가 진행된다면 ZnO표면의 영향으로 다결정 Si의 결정화 과정을 제어할 수 있다고 판단하였다. 또한 ZnO는 잘 알려진 투명전극 물질이므로 별도의 전극형성 공정이 필요 없다는 점에 착안하여 ZnO를 이용한 층교환 성장법에 관하여 연구를 시작하였다. 특히 ZnO 표면의 거칠기가 층교환 성장에 미치는 영향을 조사하여 고효율 박막태양전지 개발이 가능한 층교환 성장법을 제안할 목적으로 연구를 진행하였다.

### 3.2 실험내용

본 연구에서는 glass 기판 상에 sputtering 법으로 ZnO (두께 ~100 nm, 성장속도 ~1.6 nm/sec)를 증착하였으며, 스퍼터 챔버 내부의 압력을 변화시켜 ZnO 표면의 거칠기를 변화시켰다. 또한 ZnO 위에는 열증착법으로 130 nm 두께의 Al 을 열증착 하였고 그 위에 스퍼터를 이용하여 약 200 nm 두께의 a-Si 을 성장시켰다. 제작된 시료는 성장과정을 광학현미경으로 관찰할 수 있는 열처리로를 이용하여 층교환 성장하였다. Fig. 3-1은 이러한 층교환 성장을 통해 a-Si 층과 Al 층이 서로 교환되어 다결정 Si 이 성장되는 과정을 나타낸 것이다. Fig. 3-1(a)는 ALE 공정을 하기 전의 시편의 구조를 나타낸 것으로 a-Si/Al/ZnO/glass의 적층 형태를 가지고 있다. 이러한 시편을 1L/min 유량의 아르곤 분위기 조건하에 Al 과 Si 의 공융 온도인 577 °C 의 온도에서 3시간 동안 열처리 하며 재결정화 되는 과정을 조사하였다. Fig. 3-1(b)는 열처리 후 Al 과 a-Si 층이 서로 교환되어 재결정화가 진행된 다결정 Si 의 적층 구조를 나타낸 것이고, 그림 Fig. 3-1(c)는 층교환 프로세스의 결과를 확인하기 위해 표면에 잔류한 Al 층을 HCl 용액을 이용하여 40 °C에서 5분간 식각하고 잔류 Al 층을 실온에서 HF 를 이용하여 완전히 제거 한 시료를 나타낸다. ZnO 성장 후 시료 표면의 거칠기는 원자력간 현미경 (atomic force microscopy: AFM)으로 평가했다. 또한 열처리(annealing) 과정 중에 광학 현미경을 사용한 실시간 모니터링을 통해 재결정화 과정의 진행 상태를 확인하였다. 제작 완료된 시료의 표면은 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy : FESEM, JEOL JSM-7000F)을 사용하여 관찰하였으며, 에너지 분산형 분광 (energy dispersive spectroscopy: EDS) 분석을 통해 표면에 수직 방향으로의 Al층과 Si층의 적층 순서를 확인하였고, 후방 전자산란회절 (electron backscatter diffraction: EBSD) 분석을 통해 다결정 Si 결정립의 배향성을 평가했다.



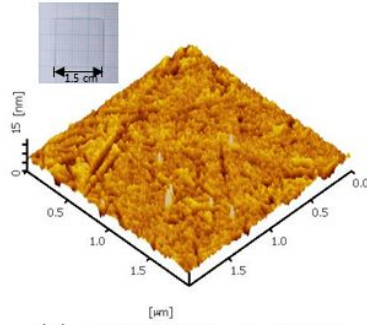


**Fig. 3-1 Schematic drawing of the fabrication process of poly-Si layer by the ZnO assisted aluminum-induced layer exchange process: (a) amorphous-Si/Al/ZnO/glass stacked sample (as-deposited sample), (b) Al/poly-Si/ZnO/glass stacked sample (layer exchanged sample), (c) poly-Si/ZnO/glass (after etching of the Al layer on the surface).**

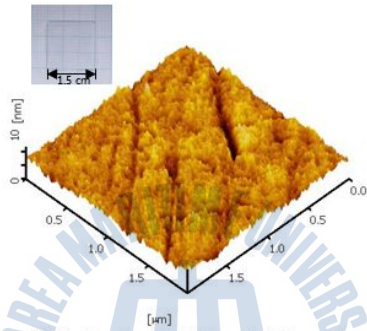
### 3.3 ZnO 표면 거칠기를 이용해 성장된 다결정 실리콘의 재결정화 특성

#### 3.3.1 ZnO의 표면 거칠기 제어

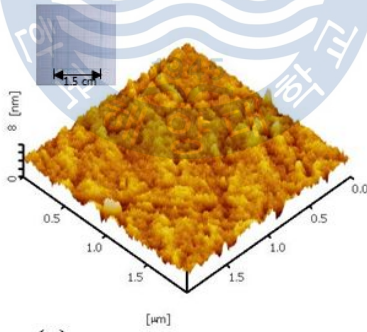
Fig. 3-2은 상온에서 스퍼터법으로 glass 기판 위에 성장시킨 ZnO 표면의 AFM 이미지를 나타낸 것이다. ZnO의 표면 거칠기(root mean square: RMS)는 Fig. 3-3(a): 0.73 nm, Fig. 3-3(b): 1.42 nm, Fig. 3-3(c): 2.4 nm 였다. ZnO의 표면 거칠기는 스퍼터링 시의 O<sub>2</sub>의 유량을 Fig. 3-3(a): 0 sccm (배경압력 :  $3 \times 10^{-3}$  torr), Fig. 3-3(b): 8 sccm (배경압력 :  $5 \times 10^{-3}$  torr), Fig. 3-3(c): 10 sccm (배경압력 :  $6 \times 10^{-3}$  torr)을 변화하여 제어하였다. 이전 연구의 결과에서는 스퍼터를 통한 ZnO 성장 시 산소 공급량이 증가할수록 시료 표면상의 입자의 이동도가 달라지고 성장 시 표면의 형태는 입자간의 충돌하는 에너지 변화에 영향을 받아 산소 공급량이 증가 할 수록 표면 거칠기가 증가한다[1-5]. 본 연구에서도 스퍼터링 중 배경압력의 증가에 의해 박막의 표면 거칠기가 증가 한 것으로 판단된다. 이렇게 서로 다른 표면 거칠기를 가지는 ZnO 시료에, Al 을 열증착 후 a-Si을 스퍼터링 하여 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 갖는 시료를 제작하였다. 본 연구에서는 Fig. 3-3과 같이 서로 다른 표면 거칠기를 가지는 ZnO를 이용하여 3개의 시료를 준비하였으며, 증교환 성장을 통하여 다결정 Si 을 성장 하였다.



**(a) ZnO (RMS = 0.73 nm)  
O<sub>2</sub> flow = 0 sccm**



**(b) ZnO (RMS = 1.42 nm)  
O<sub>2</sub> flow = 8 sccm**

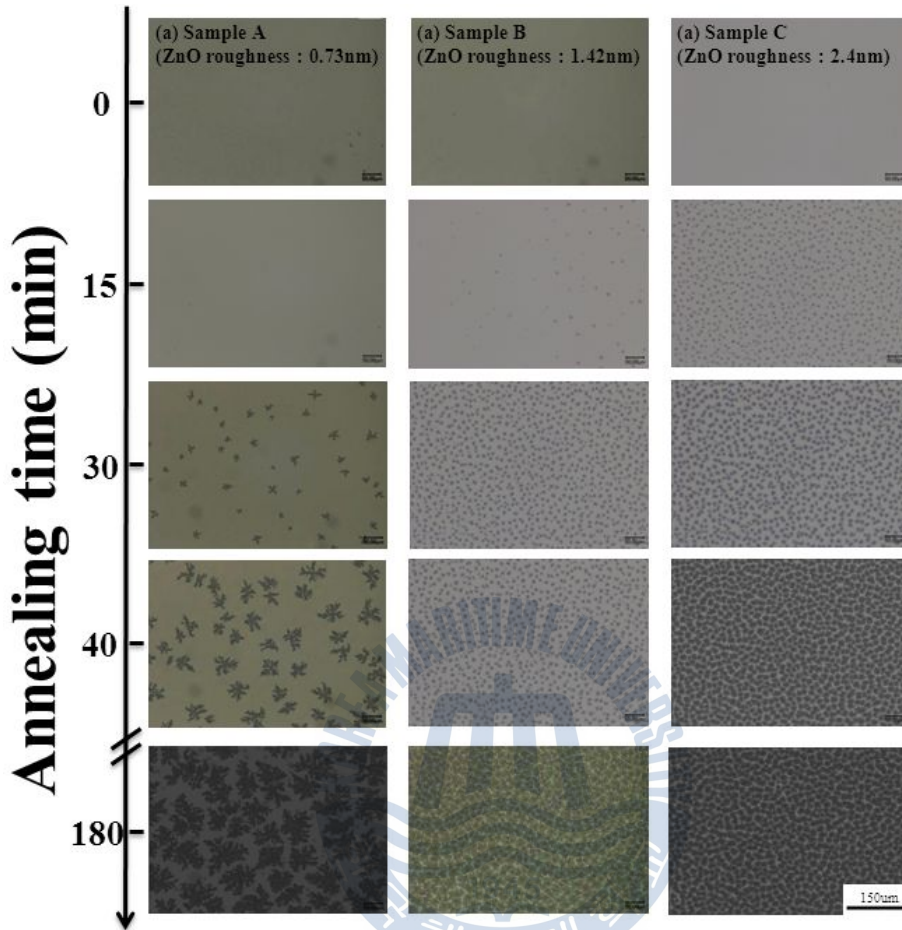


**(c) ZnO (RMS = 2.4 nm)  
O<sub>2</sub> flow = 10 sccm**

**Fig. 3-2 Atomic force microscope images of the ZnO grown on a glass substrates : (a) ZnO/glass (ZnO RMS: 0.73 nm), (b) ZnO/glass (ZnO RMS: 1.42 nm), (c) ZnO/glass (ZnO RMS: 2.4 nm). The insets in the upper-left corner are the pictures of each sample.**

### 3.3.3 poly-Si 결정 형상 분석

Fig. 3-3은 본 연구에서 Si 결정립 형성 과정을 분석하기 위해 열처리 중 glass 를 통해 관찰한 시료의 광학 현미경 사진을 나타낸다. Fig. 3-3(a)~(c)는 각각 거칠기가 0.73 nm, 1.42 nm, 2.4 nm인 ZnO위에 Al 을 열증착 후 a-Si 을 스퍼터링 하여 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 갖는 시료를 제작하였으며, ZnO 표면 거칠기에 따라 Sample-A (ZnO RMS : 0.73 nm), Sample-B (ZnO RMS : 1.42 nm), Sample-C (ZnO RMS : 2.4 nm) 3개의 시료를 준비하였다. 모든 시료는 577 °C에서 열처리 하였다. 사진에서 짙은 회색 부분은 재결정이 진행중인 Si 이며, 연한 회색 부분은 a-Si 을 나타낸다. 열처리 전 (0 min.) 시료의 표면에는 특별한 형상이 관찰되지 않았으며, ZnO 표면의 거칠기가 증가할수록 동일한 시간 열처리가 진행되었음에도 불구하고 초기에 결정립의 밀도가 높아지고 따라서 결정화율이 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이때 결정립의 밀도는 ZnO 의 거칠기가 커질수록 증가하여 앞에서 예상한 바와 같이 ZnO 표면의 거칠기가 국부적인 조성의 변화를 야기하여 국소적인 결정립 형성이 촉진되는 것으로 보인다. 이러한 결과는 다른 관점에서도 설명될 수 있는데, 가장 평탄한 ZnO 위에서 재결정화가 진행된 시료는 다른 시료와 다르게 덴드라이트형 결정립이 형성되는 결과가 관찰되었으며 (Fig. 3-2(a)) 이러한 형상은 성장종의 확산거리가 충분히 긴 상태, 즉 성장속도가 충분히 느린 경우에 주로 관찰되는 결과로, 앞에서 설명한 것과 같이 Si 과 Al 의 계면이 급준한 경우 (즉, 평탄한 ZnO 위에 증착된 시료)는 조성의 분포가 균일하여 비교적 결정립의 밀도가 낮게 형성이 되기 때문에 성장종의 확산거리가 길어져서 나타나는 결과로 해석할 수 있다.

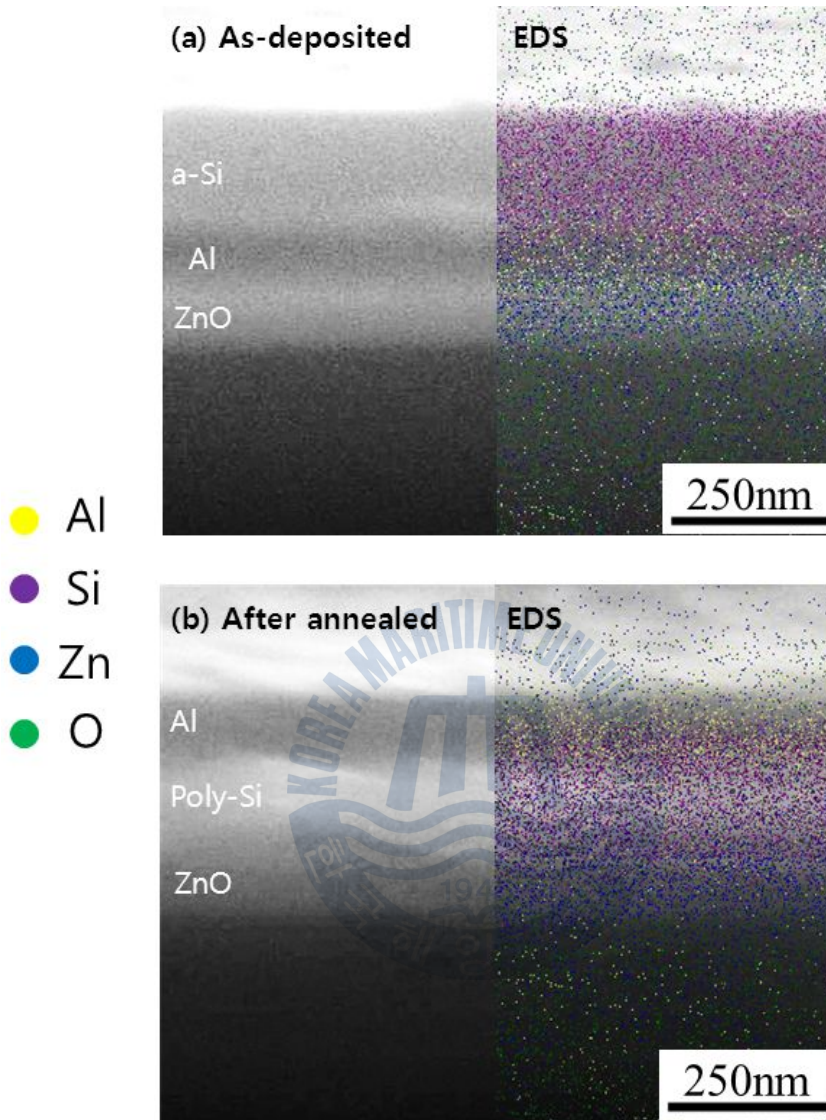


**Fig. 3-3 Optical micrograph of the annealed samples at 577°C for 0, 15, 30, 40, 180 min; (a) sample-A, (b) sample-B, and (c) sample-C. The black areas in the picture correspond to the poly-Si grains.**

### 3.3.3 층 교환 성장법을 통해 성장된 poly-Si 분석

Fig. 3-4는 열처리를 통한 층교환 성장을 확인하기 위한 SEM 및 EDS 매핑 이미지이다. Fig. 3-4(a)의 왼쪽 이미지는 열처리 전 a-Si/Al/ZnO/glass의 적층구조를 갖는 시편의 단면 SEM 사진이며, 오른쪽은 동일 시료의 EDS 매핑 이미지를 나타낸다. EDS 매핑을 통해 각각의 층에 해당하는 물질을 분석하여 표시하였다. Fig. 3-4(b)의 왼쪽 이미지는 577 °C의 온도에서 열처리 후 형성된 Al/다결정-Si/ZnO/glass의 적층구조를 갖는 시편의 단면 SEM 이미지를 나타내며, 오른쪽은 동일 시료의 EDS 매핑을 통하여 Al 층과 Si 층이 교환되어 있음을 확인하였다. 이러한 층교환 프로세스의 메커니즘은 다음과 같이 설명할 수 있다. 열처리 과정 중, Al 내부로 Si 이 용융되어 들어가기 시작하는데 Al의 조성이 작은 ZnO의 표면부근에서는 반대로 Si의 석출이 일어난다. 따라서 ZnO 표면에서는 Si의 결정립 형성이 시작되어 결정화가 이루어지며, 이러한 결정립을 중심으로 결정성장이 진행되어 다결정 Si이 형성된다 [6]. 일반적으로 Si 결정립 생성 속도는 성장온도와 Si의 용해속도(용해 플럭스) 및 Si의 이동도 등의 인자에 의해 영향을 받는다[6]. 또한 동일 온도에서 Si의 용해속도는 Al-Si의 조성에 의존하기 때문에 ZnO 표면의 거칠기에 의해 Al층과 Si층의 계면 부근에서 국부적인 조성변화가 있는 경우에는 용해 플럭스도 변화하여 Si 결정립의 성장이 촉진 또는 지연되는 영역이 발생할 수 있다. 이러한 성장속도의 불균형 상태 속에서는 초기에 형성된 결정립의 밀도가 변화하면 결과적으로 다결정 Si의 성장속도가 달라질 수 있다. 또한 결정립을 중심으로 성장이 지속되기 때문에 ZnO 표면의 거칠기는 결정립의 크기와 배향방향에 영향을 미친다고 생각할 수 있다.

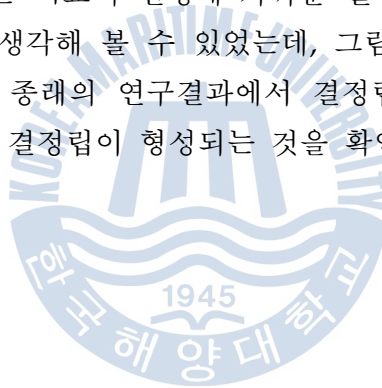




**Fig. 3-4. Cross-sectional SEM images and EDS mapping of the sample; (a) as-deposited sample with a stacking sequence of amorphous-Si/Al/ZnO/glass, and (b) annealed sample at 577 °C for 3hour which has a stacking sequence of Al/poly-Si/ZnO/glass.**

### 3.3.4 poly-Si 의 결정화율 분석

Fig. 3-5는 증교환 성장 중, 광학 현미경으로 실시간 관찰한 사진에서 결정화율의 변화를 계산하여 정리한 결과이다. Fig. 3-5(c)는 ZnO 거칠기가 가장 큰 sample-C이며, 40분만에 결정화가 완료 (결정화율~84%)된 반면, Fig. 3-5(b), (a)와 같이 비교적 매끄러운 표면을 가진 sample-B에서 결정화는 70분(결정화율~65%), sample-A 에서는 120분(결정화율~62%)에 완료되었다. ZnO 거칠기가 가장 큰 시료에서 Si 결정화율이 가장 빨랐으며, 이는 재결정화의 진행 정도가 거칠기의 증가에 따라 증가함을 의미한다. 이러한 결과는 앞서 Fig. 3-2에서도 설명하였듯이 ZnO의 거칠기가 증가함에 따라 결정립의 밀도가 증가하였기 때문에 성장중의 확산거리가 짧아져 결정화의 진행속도가 빨라지는 효과를 가져오고 있음을 나타낸다. 또한 Fig. 3-2(b)와 (c) 에서는 비교적 원형에 가까운 결정립이 얻어졌기 때문에 결정립의 평균직경을 생각해 볼 수 있었는데, 그림 Fig. 3-2(c)의 경우 평균직경이  $\sim 20 \mu\text{m}$  로 종래의 연구결과에서 결정립의 직경이 약  $\sim 5 \mu\text{m}$  정도임을 고려하면 큰 결정립이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.





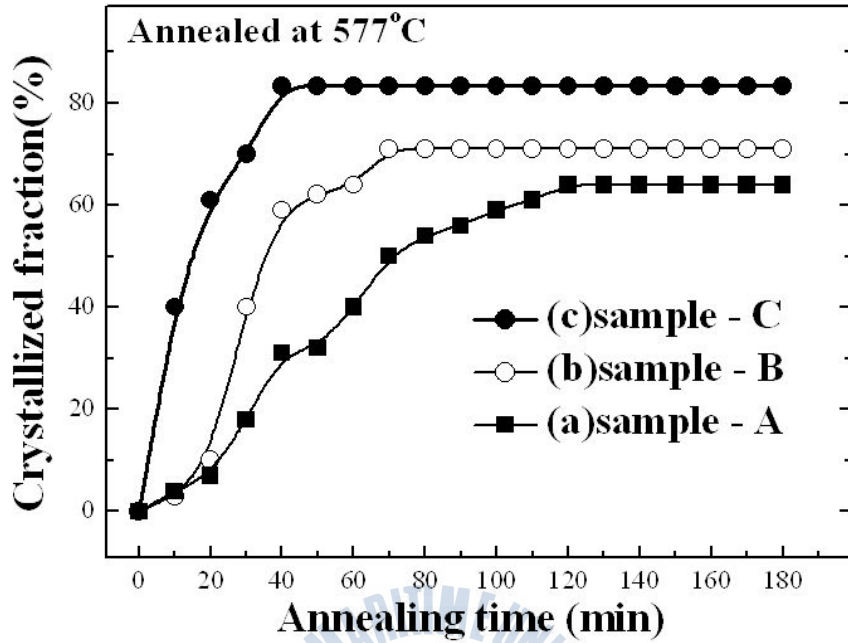
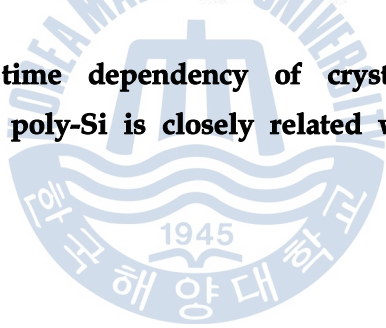


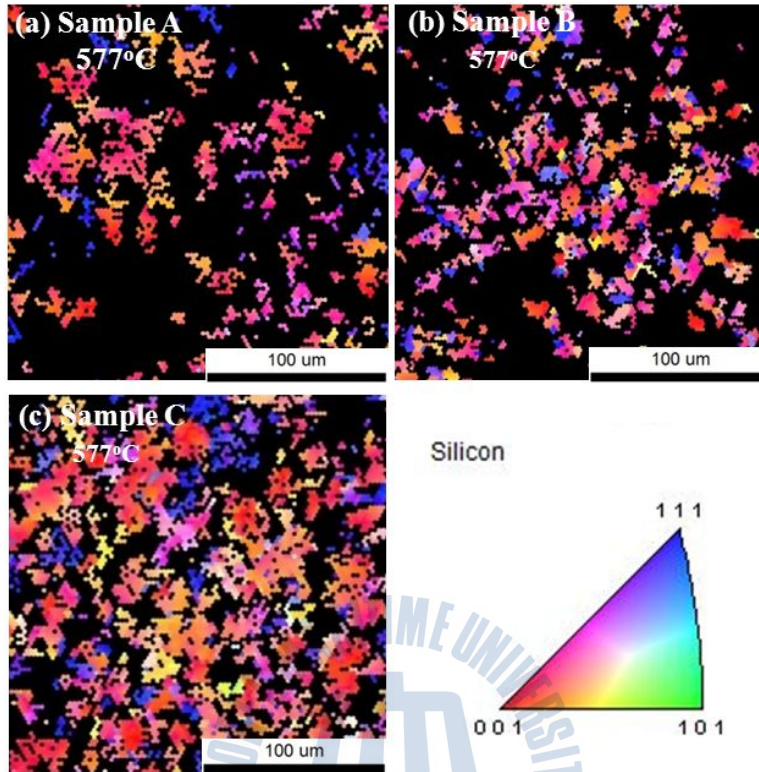
Fig. 3-5 Annealing time dependency of crystallized fraction. The crystallization rate of poly-Si is closely related with the roughness of ZnO.



### 3.3.5 poly-Si 의 배향성 분석

Fig. 3-6은 ZnO 표면 거칠기의 변화에 따른 Si 의 배향 방향을 조사하기 위하여 진행한 EBSD 분석결과이다. 사진에서 검은 부분은 a-Si 이며 색상에 따라 Si 의 결정면 방향을 확인할 수 있다. 또한, 검은 부분의 면적은 ZnO 의 표면 거칠기가 증가 할수록 감소하였으며, 이는 Fig. 3-2의 결과와 동일한 결과를 나타내고 있다. 본 연구에서는 Table. 3.1에서 설명한 바와 같이 sample-A 에서 (100) 배향률이 약 17% 이며 sample-B는 (100) 배향률이 약 31%이고 sample-C의 경우 (100) 배향률이 약 51 % 이상이 관찰되었다. 이전 연구 결과의 경우 (100) 방향으로의 배향률이 약 60 %이며 결정립의 평균직경이 약 5  $\mu\text{m}$  정도 임을[7] 고려하면 표면이 거친 ZnO 를 이용한 경우 큰 결정립과 비교적 높은 배향율을 갖는데 유리함을 알 수 있다.

여기서 (100) 배향이 얻어진 이유에 대해서 고찰할 필요가 있다. G. Willeke 등은 [8] Si 결정형성시 결정면별 성장속도에 대한 연구 결과를 설명하는 간단한 모델을 제시하였다. Si (100) 면은 비교적 높은 표면 에너지를 갖는 반면, Si (111) 면은 가장 낮은 표면 에너지를 갖는다. 따라서, 성장속도가 큰 경우에는 Si (100) 결정면이 얻어지기 쉬우며, 성장속도가 충분히 느려지면 Si(111) 결정면이 얻어지기 쉽다는 것이다. 본 연구의 경우에는 일반적인 경우보다도 성장속도가 빨랐으며 이로 인하여 높은 (100) 결정면을 갖는 다결정 Si이 얻어진 것으로 판단된다.



**Fig. 3-6 In-plane EBSD images of the samples; (a) sample-A, (b) sample-B, and (c) sample-C. One can observe that the preferential orientation of the poly-Si is closely related with the roughness of ZnO.**

Samples	ZnO Surface Roughness (nm in RMS)	Process conditions	Average Grain Size ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1)</sup>	Si(100) orientation coverage(%) <sup>1)</sup>
Sample-A	0.73		30	17
Sample-B	1.42	577°C, 3hr	25	31
Sample-C	2.4		22.7	51

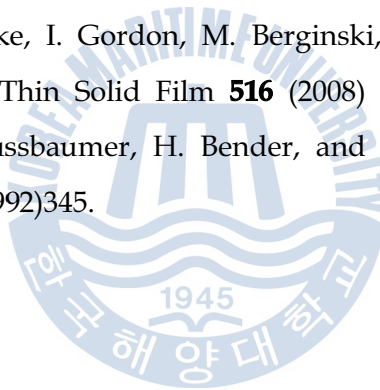
1) Estimated by EBSD

**Table. 3.1 Summary of the surface roughness of ZnO, ALE conditions, average grain size, and preferential (100) orientation coverage for each sample.**



### 3.4 참고문헌

- [1] S. K. Lee and J. Y. Son, Appl. Phys. Lett. **100**,(2012)132109.
- [2] P. Erhart, K. Albe and A. Klein, Phys. Rev. B **73**,(2006)205203.
- [3] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov and K. G. Lynn, Phys. Rev. Lett. **99**,(2007)085502.
- [4] A. Janotti and C. G. Van deWalle, J. Cryst. Growth **287**,(2006)58.
- [5] C.Y. Ma, F. Lapostolle, P. Briois, Q.Y. Zhang, Applied Surface Science **253** (2007) 8718 - 8724.
- [6] Dai. Tsukada, Yuta. Matsumoto, Ryo. Sasaki, Michitoshi. Takeishi, Takanobu. Saito, Noritaka. Usami, Takashi. Suemasu, J. Cryst. Growth **311**(2009)3581.
- [7] K.Y. Lee, M. Muske, I. Gordon, M. Berginski, J. D'Haen, J. Hupkes, S. Gall, and B. Rech, Thin Solid Film **516** (2008) 6869-6872.
- [8] G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender, and E. Bucher: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **26**(1992)345.



## 제 4 장 ZnO를 이용한 Al-Si 층 교환 성장에서 열처리 온도가 Si 재결정화에 미치는 영향

### 4.1 서론

최근 유리 기판 위에 큰 결정을 가진 다결정 실리콘을 제조하는 기술은 단결정 실리콘 보다 제조 가격이 저렴하고 대면적으로의 적용이 용이하기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다[1~4]. 특히 태양전지에서 많은 부분을 차지하고 있는 비정질 실리콘을 저온 공정 기반의 다결정 실리콘으로 결정화시켜 전체 적인 태양전지 제조 가격을 낮출 수 있으며, glass 등과 같은 저가의 기판 위에 다결정 Si 박막을 성장시켜 태양전지를 개발하는 연구가 진행중이다[5, 6]. 즉 촉매 금속을 이용하여 저온에서 a-Si의 재결정화를 유도하여 다결정 Si박막을 성장하는 알루미늄 층교환 방법 (aluminum-induced layer exchange; ALE)을 이용하여 a-Si 이 재결정화 과정을 거쳐 다결정 Si으로 결정화 되어 유리기판 위에 다결정 Si박막이 형성된다[7]. 이러한 재결정화 과정은 통상 수 시간 정도가 필요하며 제작된 다결정 Si을 기판으로부터 제거하여 전극형성 공정을 거쳐야 태양전지 제작이 가능하다. 또한 재결정화를 통해서 얻어지는 결정립의 크기와 결정화 방향 등은 선행연구 (Al-Si 층교환 성장에서 ZnO 표면 거칠기가 Si결정성에 미치는 영향)을 통해 ZnO 표면거칠기가 클 수록 결정립의 밀도와 성장속도가 증가하며, 높은 Si(100) 결정면을 얻을 수 있었다.

본 연구는 선행 연구를 통해 표면 거칠기가 큰 ZnO를 이용하여 층교환 성장시 열처리 온도에 따라 Si의 재결정화에 관하여 연구를 시작하였다. 층교환 성장법에서 열처리 온도에 따라 Si의 결정성에 미치는 영향을 조사하여 고효율 박막태양전지 개발이 가능한 층교환 성장법을 제안할 목적으로 연구를 진행하였다.

## 4.2 실험내용

본 연구에서는 glass 기판 상에 상온에서 스퍼터법으로 Ar : 10sccm, O<sub>2</sub> : 10sccm (배경압력 :  $6 \times 10^{-3}$  torr) 조건하에 ZnO (두께 ~100 nm, 성장 속도 ~1.6 nm/sec)를 증착하였으며, ZnO 위에는 열증착법으로 130 nm 두께의 Al 을 열증착 하였고 그 위에 스퍼터를 이용하여 약 200 nm 두께의 a-Si 을 성장시켰다. 제작된 시료는 성장과정을 광학현미경으로 관찰할 수 있는 열처리로를 이용하여 증교환 성장하였다.

증교환 과정은 선행연구에 나타난 Fig. 3-1과 같이 ALE 공정을 하기 전의 시편의 구조를 나타낸 것으로 a-Si/Al/ZnO/glass의 적층 형태를 가지고 있다. 이러한 시편을 1L/min 유량의 아르곤 분위기 조건하에 열처리 온도를 500, 577, 600 °C 의 온도에서 3시간 동안 열처리 한 3개의 시료를 준비하였다. 각각의 시료의 재결정화 되는 과정을 광학현미경을 통해 조사하였으며, 열처리 후 Al 과 a-Si 층이 서로 교환되어 재결정화가 진행된 다결정 Si 의 결과를 확인하기 위해 표면에 잔류한 Al 층을 HCl 용액을 이용하여 40 °C에서 5분간 식각 하고 잔류 Al 층을 실온에서 HF 를 이용하여 완전히 제거 하였다.

열처리(annealing) 과정 중에 광학 현미경을 사용한 실시간 모니터링을 통해 재결정화 과정의 진행 상태를 확인하였다. 제작 완료된 시료의 표면은 후방 전자산란회절 (Electron backscatter diffraction: EBSD) 분석을 통해 다결정 Si 결정립의 배향성을 평가하였으며, 라만분광법 (Raman spectroscopy: Raman) 을 통해 다결정 Si 의 정보를 분석하였다.



### 4.3 열처리 온도에 따라 성장된 다결정 실리콘의 재결정화 분석

#### 4.3.1 poly-Si의 결정형상 분석

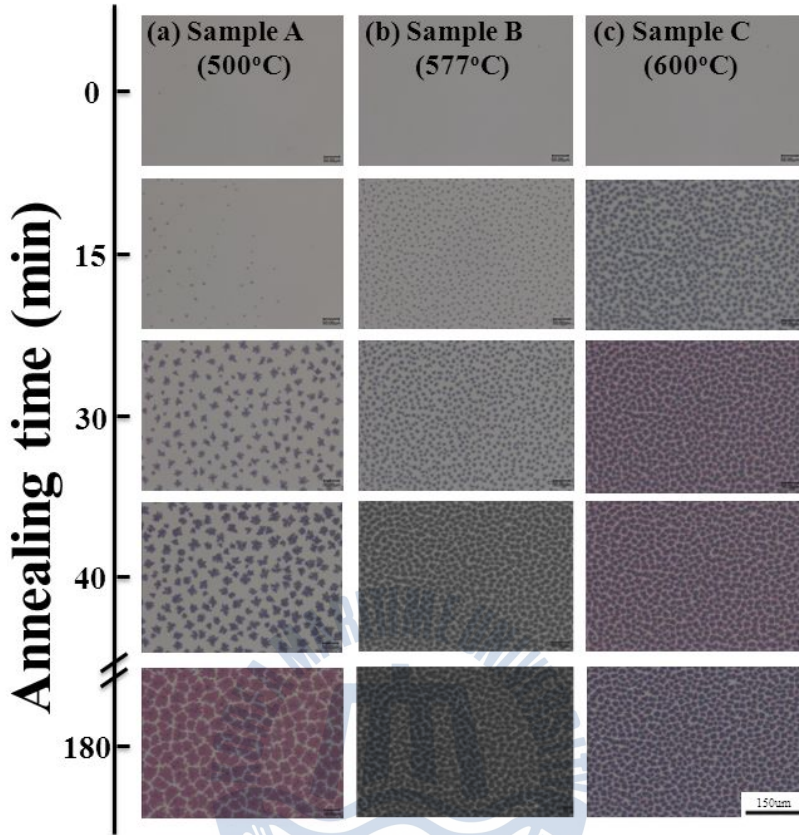
본 연구는 glass 기판 상에 ZnO를 스퍼터법으로 증착하고 Al 을 열 증착 후 a-Si을 스퍼터링 하여 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 갖는 시료를 제작하였다. 앞서 설명한 바와 같이 서로 다른 열처리 온도 (500 ~ 600 °C)에 따른 3개의 시료를 준비하였으며, 증교환 성장법을 통하여 다결정 Si 을 성장 하였다. 열처리 온도에 의한 다결정 Si 형성을 확인하기 위하여 열처리 전/후를 비교하였다.

Fig. 4-1은 본 연구에서 Si 결정립 형성 과정을 분석하기 위해 열처리 중 glass 를 통해 관찰한 시료의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 그림 1(a)~(c)는 각각 ZnO위에 Al 을 열증착 후 a-Si 을 스퍼터링 하여 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 갖는 시료를 제작하여 열처리 온도에 따라 sample-A (annealing temperature : 500 °C), sample-B (Annealing temperature : 577°C), sample-C (annealing temperature : 600°C), 3개의 시료를 준비하였다. 사진에서 짙은 회색 부분은 재결정이 진행중인 Si 이며, 연한 회색 부분은 a-Si을 나타낸다. 열처리 전 (0 min.) 시료의 표면에는 특별한 형상이 관찰되지 않았으며, 열처리 온도가 증가할수록 결정립의 형성이 빨라지는 것이 관찰되었고 반대로 결정립의 크기는 감소하는 결과를 얻었다.

이러한 증교환 프로세스의 메커니즘은 다음과 같이 설명 할 수 있다. 열처리 과정 중, Si 결정립의 생성 속도는 성장온도에 영향을 받는다[8]. 다른 조건이 동일할 때, 높은 성장온도에서는 용해속도가 증가하여 결정립 성장이 촉진될 것으로 판단된다. 본 연구에서도 열처리 온도가 높아질수록 빠른 속도로 결정립이 형성되는 결과가 관찰되었다.

반면 결정립의 크기는 이동도에 의존해서 변하는 것으로 알려져 있다 [9-12]. 온도가 증가함에 따라 결정립의 밀도가 증가하였기 때문에 성장종의 확산거리가 짧아져 결정화의 진행속도가 빨라지는 효과를 가져오고 있음을 나타낸다. 또한 온도가 감소함에 따라 성장종의 확산거리가 증가하기 때문에 결정립의 크기는 증가하는 것을 알 수 있다.





**Fig. 4-1** Optical micrograph of the annealed samples at 500, 577, 600°C for 0, 15, 30, 40, 180min ;(a)sample-A, (b)sample-B, and (c)sample-C. The black areas in the picture correspond to the poly-Si grains.

### 4.3.2 poly-Si의 결정화율 분석

Fig. 4-2는 증교환 성장 중, 광학 현미경으로 실시간 관찰한 사진에서 결정화율의 변화를 계산하여 정리한 결과이다. 결정화율 (crystallized fraction)은 전체 면적 중 어두운 부분 (poly-Si)이 차지하는 면적의 비를 의미한다. 그림 2(c)는 열처리 온도가 가장 높은 sample-C이며, 30분 만에 결정화가 완료 (결정화율~84%)된 반면, sample-B (그림 2(b))는 결정화가 포화되는데 40분 (결정화율~81%) 이 소요되었으며, Sample-A(그림 2 (a))는 결정화율이 포화되는데 가장 오랜 시간이 (60분) 필요했지만 결정화율은 비교적 낮은 ~77%에서 완료되었다.

이러한 결과는 온도 증가에 따라 결정립의 밀도가 증가하고나면 성장종의 확산거리가 짧아져 결정성장 속도가 빨라지는 효과를 가져오고 있음을 시사한다. 같은 이유로 온도가 감소하면 성장종의 확산거리가 증가하기 때문에 결정립의 크기는 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Al-Si 증교환 성장의 경우 본 실험에서 사용한 정도의 온도 조건은 Al층 내에서의 Si 성장종의 확산거리에 큰 영향을 주지 못하는 반면 결정립의 밀도가 확산거리의 제한 요인으로 작용하고 있음을 시사하는 결과이다.

본 실험에서 Al-Si의 공융 온도인 577°C이상에서 실험한 sample-B와 sample-C 에서는 결정립의 평균직경이 약 ~20  $\mu\text{m}$  정도가 얻어졌으며, sample-A 에서는 약 ~40  $\mu\text{m}$  정도의 결정립이 얻어졌다. 이는 종래의 연구결과에서 얻어진 결정립의 크기에 비해 동등하거나 큰 결과로 ZnO를 사용한 증교환 성장의 장점으로 판단된다.

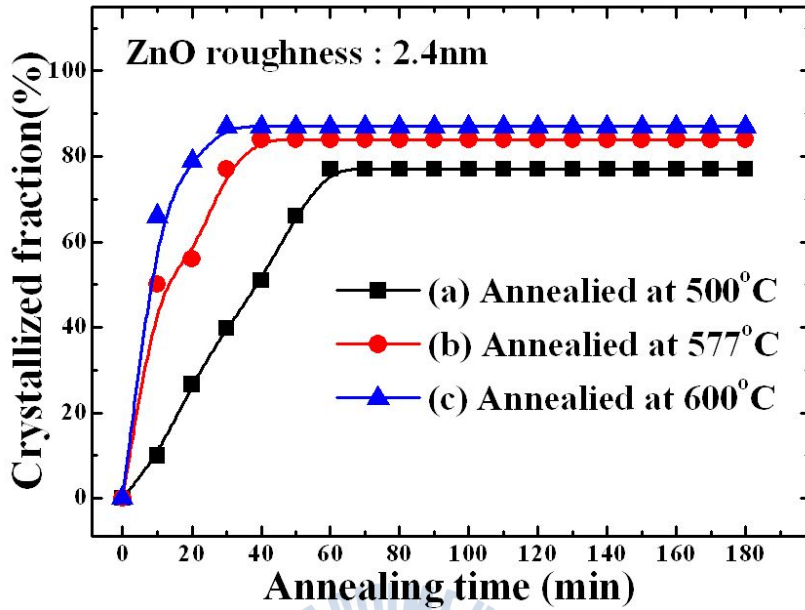
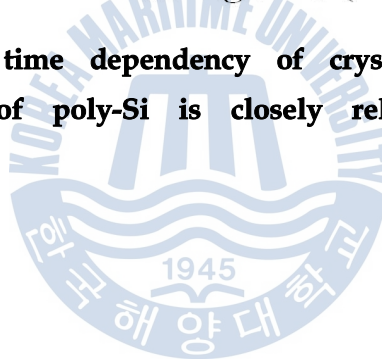


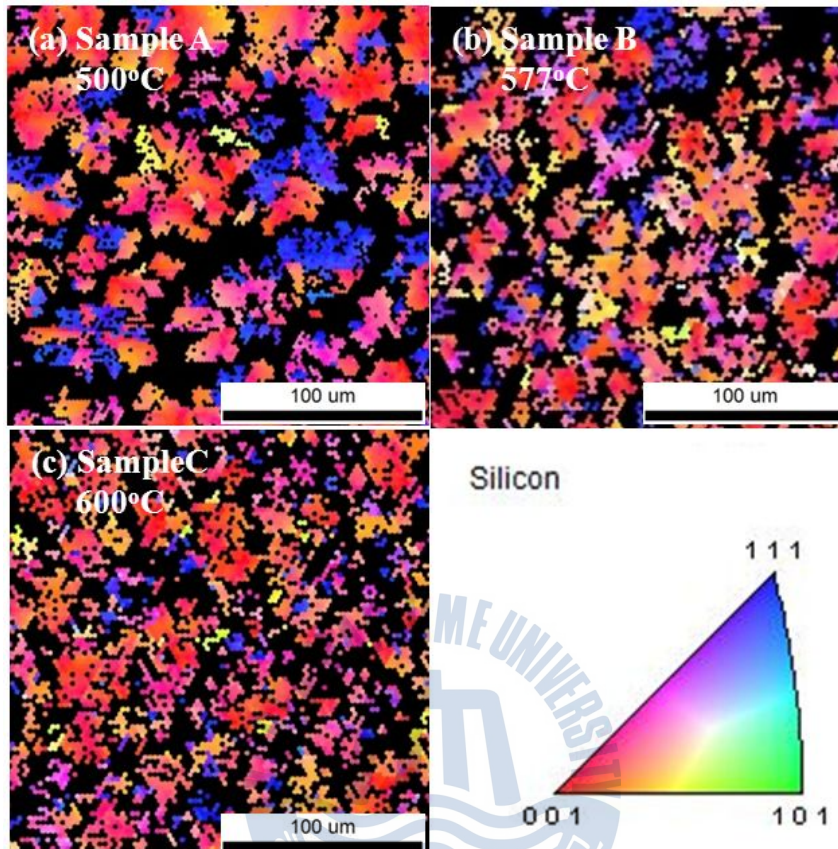
Fig. 4-2 Annealing time dependency of crystallized fraction. The crystallization rate of poly-Si is closely related with annealing temperature.



### 4.3.3 poly-Si 배향성 분석

Fig. 4-3은 열처리 온도 변화 따른 Si 의 배향성을 조사하기 위하여 진행된 EBSD 분석결과이다. 사진에서 검은 부분은 a-Si 이며 색상에 따라 Si 의 결정면 방향을 확인할 수 있다. 또한, 검은 부분의 면적은 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으며, 이는 그림 2의 결과와 동일한 결과를 나타내고 있다. 본 연구에서는 sample-A 에서 Si(100) 배향률이 약 31%, sample-B는 Si(100) 배향률이 약 51%, sample-C의 경우 Si(100) 배향률이 약 59 % 로 관찰되었다.

여기서 온도가 낮을수록 Si(100) 배향률이 감소하는 이유에 대해서 고찰할 필요가 있다. G. Willeke 등은 [8] Si 결정 형성시 결정면 별 성장속도에 대한 연구 결과를 설명하는 간단한 모델을 제시하였다. Si(100) 면은 비교적 높은 표면 에너지를 갖는 반면, Si(111) 면은 가장 낮은 표면 에너지를 갖는다. 따라서, 성장속도가 큰 경우에는 Si(100) 결정면이 얻어지기 쉬우며, 성장속도가 충분히 느려지면 Si(111) 결정면이 얻어지기 쉽다는 것이다. 본 연구의 경우에도 성장속도가 빠른 sample-C에서 Si(100) 결정면이 상대적으로 성장속도가 느린 sample-A 보다 많은 것을 확인 할 수 있었다. 또한 이전 연구 결과 [13-15]보다 성장속도가 빨랐으며 이로 인하여 비교적 큰 결정립을 갖는 다결정 Si이 얻어진 것으로 판단된다.



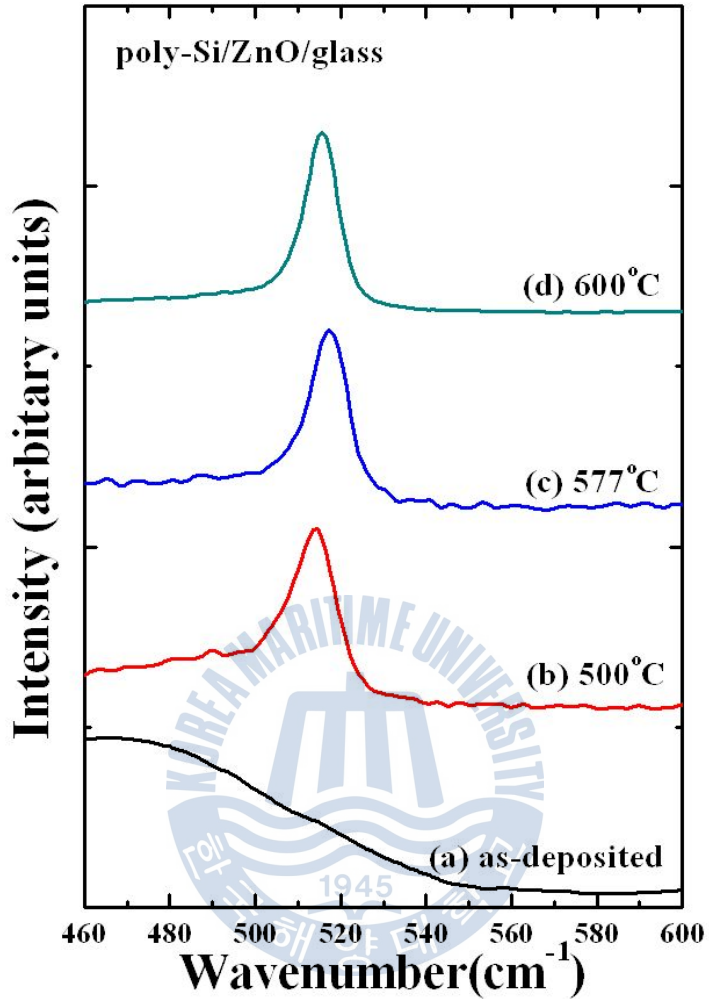
**Fig. 4-3 In-plane EBSD images of the samples; (a) sample-A, (b) sample-B, and (c) sample-C. One can observe that the preferential orientation of the poly-Si is closely related with annealing temperature.**

#### 4.3.4 poly-Si 광학적 특성 분석

Fig. 4-4는 열처리 온도 변화에 대한 라만 스펙트럼 결과이다. 그림 4(a)는 열처리 전에 스퍼터한 a-Si 박막의 라만 분광 결과이다 [16]. 반면 열처리한 sample-A (그림 4(b))는  $514\text{ cm}^{-1}$ 에서, sample-B (그림 4(c))는  $517\text{ cm}^{-1}$ 에서, sample- C (그림 4(d))는  $515\text{ cm}^{-1}$ 에서 라만 피크가 관찰되었다. 단결정 실리콘을 라만 분광 측정하면 약  $520\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지며, 다결정 실리콘의 경우에는 약  $518\text{ cm}^{-1}$ 에서 얻을 수 있다 [17]. 또한 결정립계 (Grain boundaries)에서 열팽창계수와 높은 캐리어 농도로 인해 라만 피크가 이동하는 현상이 관찰되는 것으로 알려져 있다 [18].

본 연구에서 결정립계에 의한 영향이 가장 작은 온도는  $577^\circ\text{C}$ 로 판단되며 결정 성장속도와 결정립의 크기가 중간 영역에 해당하는 온도에서 결정립계의 영향이 가장 작은 결과가 관찰된 것으로 판단된다. 이러한 결과를 통해 표면이 거친 ZnO를 이용하여 Al-Si 증교환 성장할 때 비교적 고품질의 다결정 실리콘을 단 시간 내에 제작하는 것이 가능하며, 성장온도에 따라 성장속도, 결정화율, 결정립의 크기가 제어 가능함을 알 수 있었다.





**Fig. 4-4 Raman spectra of the samples : (a) As-deposited, (b) Sample-A, (c) Sample-B, (d) Sample-C. We can observe that the crystalline quality of poly-Si is closely related with annealing temperature.**

#### 4.4 참고문헌

- [1] Zhengxia Tang, et al., *Thin Solid Films* **517** (2009) 5611.
- [2] Dries Van Gestel, et al., *Thin Solid Films* **516** (2008) 6907.
- [3] O. Nast, et al., *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3214.
- [4] O. Nast, et al., *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 124.
- [5] G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender, and E. Bucher: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **26** (1992) 345.
- [6] D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3581.
- [7] Y. Sugimoto, N. Takata, T. Hirota, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, and H. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 4770.
- [8] Dai. Tsukada, Yuta. Matsumoto, Ryo. Sasaki, Michitoshi. Takeishi, Takanobu. Saito, Noritaka. Usami, Takashi. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3581.
- [9] Ryerson, F et al, *Diffusion measurements: experimental methods, Methods Exp. Phys.***24A** (1987) 89-130.
- [10] Freer, R, *Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature, Contrib. Mineral. Petrol.* **76** (1981) 440-454.
- [11] Freer, R, *Self-diffusion and impurity diffusion in oxides, J. Materials Sci.* **15**, (1980) 803-824.
- [12] Askill, J., *Tracer Dttfusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*, Plenum Press, New York, (1970) 97.
- [13] K.Y. Lee, M. Muske, I. Gordon, M. Berginski, J. D'Haen, J. Hupkes, S. Gall, and B. Rech, *Thin Solid Film* **516** (2008) 6869-6872.
- [14] G. Ekanayake, T. Quinn and H.S. Reehal, *J. Crystal Growth* **293** (2006) 351.
- [15] Mina Jung, Atsushi Okada, Takanobu Saito, Takashi Suemasu, and Noritaka Usami, *Applied Physics Express* **3** (2010) 095803.



- [16] J. E. Smith, M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, and A. Pinczuk, Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 642.
- [17] Cerdeira and M. Cardona, Phys. Rev. B **5** (1972) 1440.
- [18] T. Antesberger, C. Jaeger, M. Scholz, and M. Stutzmann Appl. Phys. Lett. **91**, (2007) 201909.



## 제 5 장 Al-Si 층 교환 성장에서 ZnO 표면 patterning이 Si 재결정화에 미치는 영향

### 5.1 서론

본 장에서는 다결정 실리콘을 성장시키기 위해 ALE는 층 교환 (layer exchange)현상을 이용하여 ZnO 표면 거칠기와 열처리 온도의 영향이 Si 재결정화에 미치는 영향을 조사하여 고효율 태양 박막 전지 개발이 가능한 것을 선행연구를 통해 확인 하였다. 하지만 실리콘 박막 태양전지의 광 특성과 관련된 이전 연구결과를 살펴보면 활성층의 두께로 손실되는 빛의 양이 크며 광포획 기술에 의한 효율적인 광이용을 증가가 태양전지 효율에 큰 영향을 미친다. 또한, 양산시 초기 투자비용 비싸다는 단점이 있으며, 실리콘 박막 태양전지의 성능 향상과 저비용 생산 두가지를 만족하기 위해서 광포획 기술은 더욱 중요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전도성 투명 산화막(transparent conductive oxide, TCO)표면을 조직화하는 것이다. 조직화된 TCO 표면은 입사되는 빛을 산란시켜 활성층 내의 빛의 이동경로를 증가시킨다[1-2]. 이러한 조직화된 TCO 표면을 형성하는 방법은 유리기판에 TCO 박막 증착 후 식각 공정으로 형성하게 된다. 이때 조직화된 표면은 공정상의 한계로 패턴의 크기 및 형상이 불규칙한 패턴을 갖게 된다. 이러한 불규칙 패턴 대신 규칙적인 패턴을 형성을 하게 되면 좀더 효율적인 광포획 효과를 얻을 수 있다 [3]. 규칙적인 패턴 형성에 대한 연구는 많은 그룹에서 진행되어 왔다. 주기적인 패턴이 형성된 PET back reflector의 광포획 효과 [4]와 V-shape을 이용한 박막 태양전지의 효과적인 광포획에 대한 연구 [5] 등이 발표되었으며, 최근 유리기판 위에 SiO<sub>2</sub>를 이용한 규칙적인 패턴으로 제작된 9% 이상의 고효율 비정질 실리콘 박막 태양전지가 발표되었다[6].

본 연구에서는 저가의 비용으로 제작 가능한 photolithography 방법을 통해 규칙적인 패턴 형성을 제작하였으며, 식각 공정을 통해 ZnO pattern 을 형성 후 a-Si 보다 효율이 우수한 것으로 알려져 있는 poly-Si을 Al-Si 증교환 성장방법을 통해 재결정화 하여, 기존의 태양전지보다 진보된 광 특성을 갖는 복합기능성 장치의 구축에 활용 가능성을 제시 하고자 한다.



## 5.2 실험내용

본 연구에서는 glass 기판 상에 상온에서 스퍼터법으로 Ar : 10sccm, O<sub>2</sub> : 10sccm (배경압력 :  $6 \times 10^{-3}$  torr) 조건하에 ZnO (두께 ~1 $\mu$ m, 성막속도 ~1.6 nm/sec)를 증착하였다. ZnO 위에는 photolithography 공정으로 3  $\mu$ m 크기의 규칙적인 패턴을 제작하였으며, HCl 용액을 통해 시간을 30, 35, 40 min 간 선택적 에칭(etching)을 하였다. 그 위에 열증착법으로 130 nm 두께의 Al 을 열증착 하였고 다시 스퍼터를 이용하여 약 200 nm 두께의 a-Si 을 성막시켰다. 제작된 시료는 성장과정을 광학현미경으로 관찰할 수 있는 열처리로를 이용하여 증교환 성장하였다.

증교환 과정은 선행연구에 나타난 Fig. 3-1과 같이 ALE 공정을 하였으며, 열처리 후 Al 과 a-Si 층이 서로 교환되어 재결정화가 진행된 다결정 Si 의 결과를 확인하기 위해 표면에 잔류한 Al 층을 HCl 용액을 이용하여 40 °C에서 5분간 식각 하고 잔류 Al 층을 실온에서 HF 를 이용하여 완전히 제거 하였다.

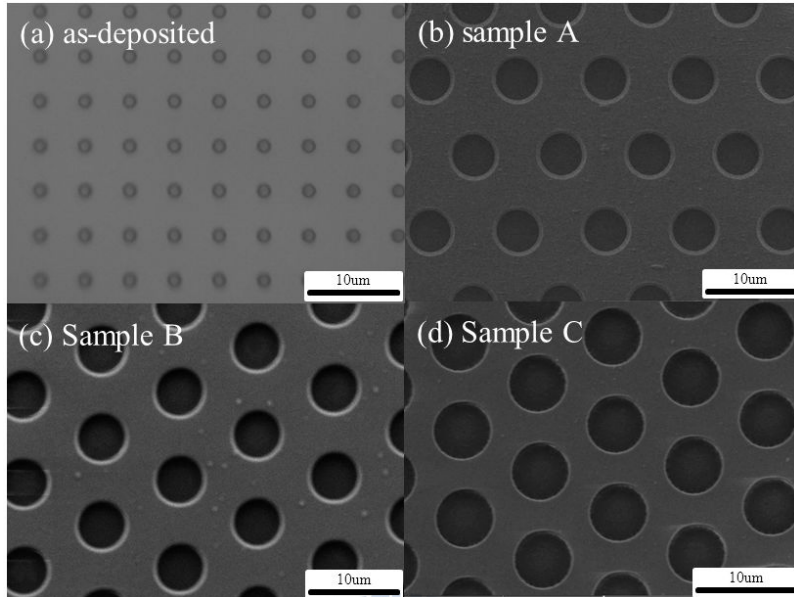
열처리(annealing) 과정 중에 광학 현미경을 사용한 실시간 모니터링을 통해 재결정화 과정의 진행 상태를 확인하였다. 제작 완료된 시료의 결정성을 알아보기 위해 TEM의 회절패턴 (diffraction pattern) 분석을 통해 다결정 Si 결정립의 결정성을 평가하였다.

## 5.3 ZnO patterning을 이용해 성장된 다결정 실리콘의 결정 특성

### 5.3.1 ZnO 식각을 통한 표면 변화 분석

본 연구의 ZnO 복잡한 구조를 제작하기 위해 Photo lithography 공정으로 ZnO 표면 patterning을 하고 표면 에칭 노출 시간을 변화시켜 표면의 형상을 SEM(scanning electron microscope) 로 분석 하였다. Fig. 5-1(a)는 에칭 하기 전 샘플로 PR 코팅시켜 마스크 패턴 후 UV공정을 통해 ZnO 표면위에 3 $\mu$ m 크기의 패턴을 형성하였다. Fig. 5-1(b)~(d)는 에칭 시간을 30, 35, 40min 변화에 따라 규칙적으로 에칭된 ZnO층의 표면으로 sample-A : 4.5 $\mu$ m, sample-B : 5.3 $\mu$ m, sample-C : 6.1 $\mu$ m 구멍의 크기를 나타낸다. 그림에 나타난 것과 같이 에칭시간이 증가 할수록 패터닝된 hole의 크기가 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 비교적 간단한 방법으로 규칙적인 패턴을 형성하였다.





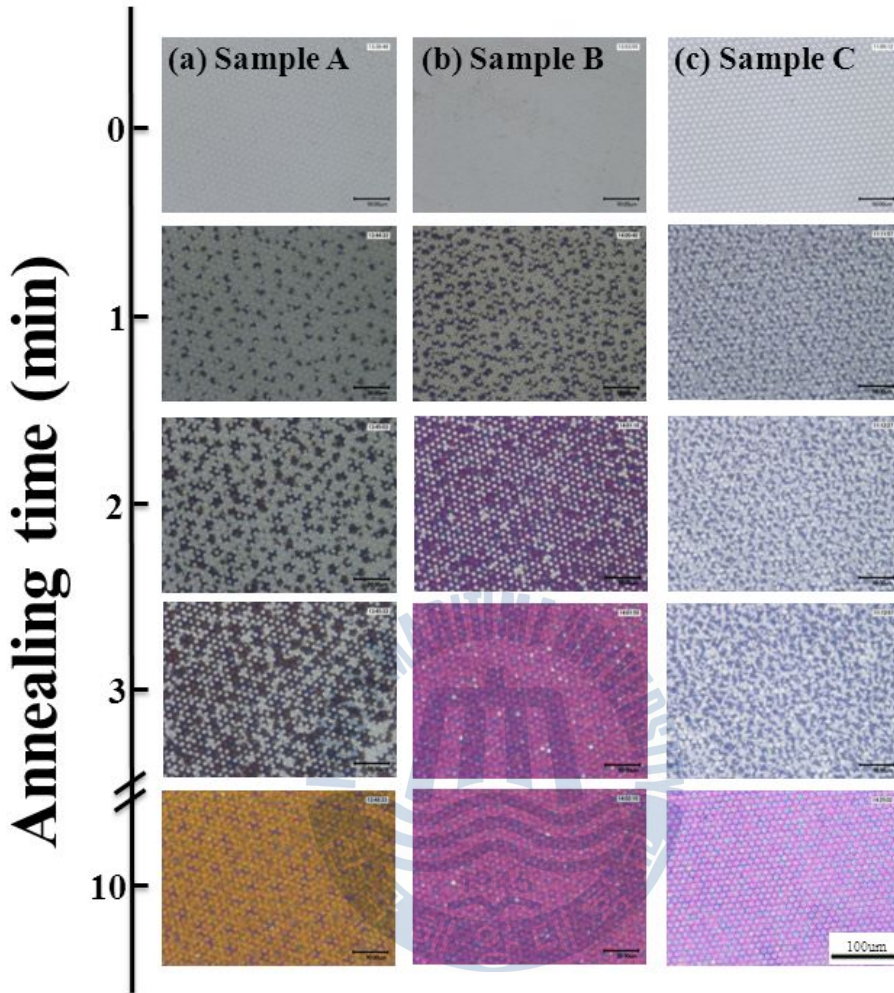
**Fig. 5-1 The acid etched hole in the ZnO/glass by using scanning electron microscopy : (a) as-deposited, (b) sample-A : 4.5 um (hole size), (c) sample-B : 5.3 um (hole size), (d) sample-C : 6.1um (hole size).**

### 5.3.2 poly-Si 결정형상 분석

본 연구는 glass 기판 상에 ZnO를 스퍼터법으로 증착하고 photolithography 공정과 에칭을 통해 규칙적인 pattern을 제작하였다. 그 위에 Al 을 열 증착하였으며, a-Si을 스퍼터링 하여 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 가지며, 에칭된 부분은 a-Si/Al/glass의 구조로 제작하였다. 증교환 성장법을 통하여 poly-Si을 성장 하였고 열처리 온도에 의한 poly-Si 형성을 확인하기 위하여 열처리 전/후를 비교하였다.

Fig. 5-2는 본 연구에서 Si 결정립 형성 과정을 분석하기 위해 열처리 중 glass 를 통해 관찰한 시료의 광학 현미경 사진을 나타낸다. Fig. 5-2(a)~(c)는 각각 patterning 된 ZnO위에 Al 을 열증착 후 a-Si 을 스퍼터링 하여 a-Si/Al/ZnO/glass의 구조를 갖는 시료를 제작하여 서로 다른 hole 크기를 가지는 sample-A (hole size : 4.5um), sample-B (hole size : 5.3um), sample-C (hole size : 6.1um), 3개의 시료를 준비하였다. 선행연구를 바탕으로 열처리 온도 577°C에서 10분동안 열처리 된 Si 층의 표면 형태이며, 평균 결정 입경 및 결정화를 분석하였고. Fig. 5-2(a)에서 4분30초, Fig. 5-2(b)에서 2분 30초, Fig. 5-2(c)에서 8분만에 증 교환이 완료 된 것으로 확인하였다. 사진에서 짙은 색깔 부분은 재결정이 진행중인 Si 이며, 연한 회색 부분은 a-Si을 나타낸다. 열처리 전 (0 min.) 시료의 표면에는 특별한 형상이 관찰되지 않았으며, 열처리 시간이 증가할수록 결정립의 형성이 빨라지는 것이 관찰되었으며, ZnO 패터닝 후 식각한 원형 모양의 부분에서는 ZnO 보다 느리게 재결정화가 이루어 진 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 식각을 통해 제작된 a-Si/Al/glass 구조보다 a-Si/Al/ZnO/glass에서 재결정화를 진행 하였을시에 더 빠르게 진행 되는 것을 확인 할 수 있었으며, ZnO가 Si 재결정화 속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.





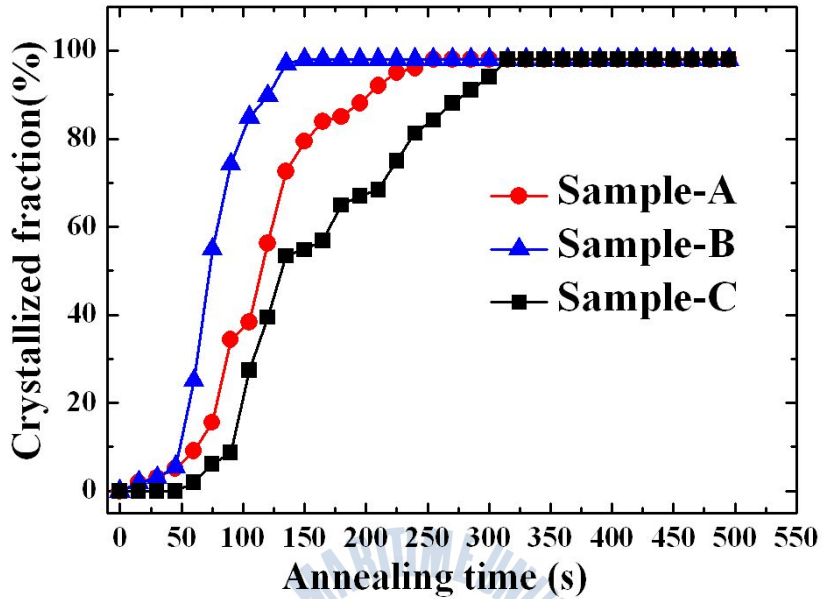
**Fig. 5-2** Optical micrograph of the annealed samples at 577°C for 0, 1, 2, 3, 10min ;(a)sample-A, (b)sample-B, and (c)sample-C. The color areas in the picture correspond to the poly-Si grains.



### 5.3.3 poly-Si 결정화율 분석

Fig. 5-3은 광학 현미경을 통해 시료 표면의 poly-Si 결정화 한 비율을 확인하고 실시간으로 시료 표면을 관찰했으며 표면형상을 통해 실리콘 결정화율을 계산하였다. Fig. 5-3은 열처리 시간에 따른 실리콘 결정화 분포의 변화를 나타낸다. 이러한 분포변화는 ZnO etching hole 크기에 따라 실리콘의 성장 속도가 변화한다는 것을 보여주고 있다. 층 교환 과정은 ZnO hole 의 직경이 약 5.3um인 sample-B에서 2분 30초만에 모두 결정화가 이루어졌다. 하지만 각각 6.1um, 4.5um의 직경을 가지는 ZnO 층위에 재결정화가 이루어진 sample-A와 sample-C에서 각각 4분 및 5분만에 결정화가 이루어졌다. 이와 같이 실리콘의 성장 속도는 ZnO의 etching hole 크기에 의해 제어될 수 있으며 규칙적인 패턴을 형성하여 선행 연구 및 이전 연구 결과보다 빠르게 재결정화가 진행되었다[7-9].

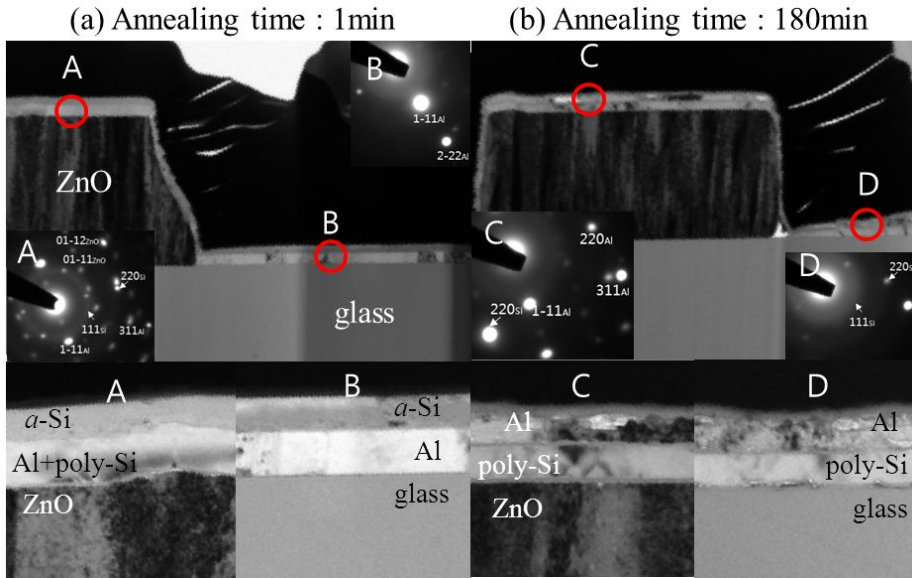




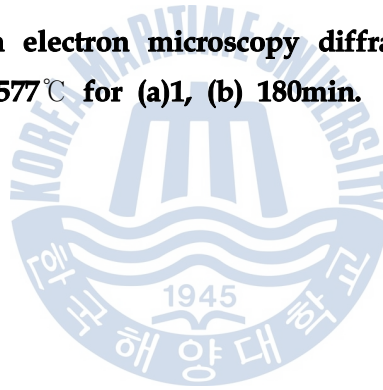
**Fig. 5-3 Annealing time dependency of crystallized fraction. The crystallization rate of poly-Si is closely related with hole size ; (a) sample-A : 4.5um, (b) sample-B : 5.3um, (c) sample-C : 6.1um.**

### 5.3.4 poly-Si의 결정성 분석

Fig. 5-4는 재결정화 속도가 가장 빠른 sample-B의 시료 단면의 TEM (transmission electron microscopy) 회절패턴(diffraction pattern)을 나타낸다. Fig. 5-4(a)는 열처리 과정중 poly-Si의 재결정화 되는 과정을 TEM으로 관찰한 것으로 A부분은 Al/a-Si/ZnO/glass구조이며 분석결과 Si(111), Si(220)이 관찰되었고 B부분은 Al/a-Si/glass에서는 나타나지 않았다. 이것은 ZnO 유무가 Si 재결정화되었을시에 결정성에 영향을 미치며 더 빠르게 결정화 시키는 것으로 판단된다. 즉 ZnO 위에 성장 하였을 시에 결정화되는 속도가 빠르며, 우수한 결정성이 확보된 poly-Si 이라는 것을 의미한다. Fig. 5-4(b) 는 열처리과정이 완료된 시료의 단면 회절패턴을 나타낸 것으로 C 부분에서 Si(220)의 단결정 형태로 나타났으며 D부분에서 Si ring-pattern 및 낮은 성장속도에서 나타나는 Si(111)이 관찰 되었다. 이는 ZnO 층이 poly-Si의 성장속도를 제어할 수 있으며 결정성에 밀접하게 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었다.



**Fig. 5-4 Transmission electron microscopy diffraction pattern of the annealed samples at 577°C for (a)1, (b) 180min.**



## 5.4 참고문헌

- [1] Milan Vanecek, Oleg Babchenko et al, Appl. Phys. Lett. **98**, 163503 (2011).
- [2] N. Senoussaoui, T. Repmann, T. Brammer, and H. Stiebig, H. Wagner, Rev. Energ. Ren. **3**, 49 (2000).
- [3] Christian Haase and Helmut Stiebig, Appl. Phys. Lett. **91**, 061116 (2007).
- [4] H. Stiebig, N. Senoussaoui, C. Zahren, C. Hasse, and J. Muller, Prog. Photo, Res. App. **14**, 13 (2006).
- [5] S. B. Rim, S. Zhao, S. R. Scully, M. D. McGehee, and P. Peumans, Appl. Phys. Lett. **91**, 243501 (2007).
- [6] A. J. M. van Erven, R. H. Franken, J. de Ruijter, P. Peeters, W. Vugts, O. Isabella, M. Zeman, C. Hasse, U. Rau, and H. Borg, 23rd EUPVSEC (2008).
- [7] K.Y. Lee, M. Muske, I. Gordon, M. Berginski, J. D'Haen, J. Hupkes, S. Gall, and B. Rech, Thin Solid Film **516** (2008) 6869-6872.
- [8] G. Ekanayake, T. Quinn and H.S. Reehal, J. Crystal Growth **293** (2006) 351.
- [9] Mina Jung, Atsushi Okada, Takanobu Saito, Takashi Suemasu, and Noritaka Usami, Applied Physics Express **3** (2010) 095803.

## 제 6 장 요약 및 결론

본 연구는 ALE 방법을 통해 ZnO 표면 거칠기와 열처리 온도에 따른 폴리실리콘 층의 핵형성 속도와 배향성을 분석하였다. 그 결과 실리콘 핵 성장 속도와 배향성이 ZnO의 표면 거칠기와 밀접하게 관련있는 것으로 나타났으며 동일한 ZnO 표면위에서 성장된 샘플에서 결정화된 poly실리콘은 열처리온도에 따라 핵 성장도 및 결정의 입경이 변화되는 것을 확인하였다. 그 결과 증교환 성장을 통한 다결정 Si의 성장속도와 결정립의 크기 및 배향성이 ZnO의 표면 거칠기와 열처리온도에 밀접하게 관련 있는 것으로 나타났으며, ZnO 표면 거칠기가 증가 할수록 Si 결정립 형성 속도가 증가하였고, 결정의 직경이 증가하였으며 (100) 배향성을 갖는 다결정 Si이 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 증교환 성장을 통한 다결정 Si의 성장속도와 결정립의 크기 및 배향성이 열처리 온도와 밀접하게 관련 있는 것으로 나타났으며, 열처리 온도가 증가 할수록 Si 결정립의 형성 속도가 증가하였으며, 비교적 높은 (100) 배향성을 갖는 다결정 Si이 형성되는 것을 알 수 있었다. 따라서 열처리 온도를 제어하여 비교적 빠른 재결정화와 큰 결정립을 갖는 다결정 Si이 용이하게 구현할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 패턴 형성한 ZnO를 이용한 실험에서는 ZnO의 유무가 배향성에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었고, 이러한 결과를 활용하여 향후 높은 효율을 갖는 박막 실리콘 태양전지를 구현할 수 있는 원천 기술을 확보 할 것이라 판단한다.

## 이 력 서

이 름: 장원범 (성별 남)

생년월일: 1986년 03월 02일

현 주 소: 부산광역시 연제구 연산3동 1811-99

소 속: 한국해양대학교

전 공: 응용과학과 반도체 물리 전공 석사과정

연 락 처: 010-4469-5595

**E-mail:**onebum@hhu.ac.kr



### 학 력

2002. 3 ~2005. 2

부산남일고등학교 졸업

2006.3 ~ 2012.2

한국해양대학교 반도체 물리전공 (공학사)

2012.3~현재

한국해양대학교 대학원 응용과학과



### 학위논문

2012. 2. 24

반도체물리전공 공학사 취득 (한국해양대학교)

학위논문: LED 광 특성에 따른 상추성장, 자동점멸 모듈과 LED를 이용한 보안등 제작

### 연구활동 및 경력

2010.09~2010.09

한국해양대학교 교내 캡스톤 경진대회 참가

“LED 조명을 이용한 Smart 보안등 제작”

2010.09~ 2010.12

LED를 이용한 식물성장 연구

2010.10~ 2010.10

부산 철도 주최 지하철 행사 참여

“LED Smart 보안등 전시”

2012.01~ 2012.01

한일공동연구 과제

일본 동북대학교 금속재료 연구소 우사미 교수님 연구실 연수

“Poly-Si 미세 결정구조 제어에 관한 연구”

2012.02~ 2012.02

제 5회 LED 반도체 조명학회 포스터 발표 및 진행요원

“LED광특성을 이용한 식물성장”, “고효율 LED 보안등 제작”

2012.05~ 2012.05

제16회 ICMOVPE 학회 진행요원

2013.02~ 2013.02

한일공동연구 과제

일본 동북대학교 금속재료 연구소 우사미 교수님 연구실 연수

“Poly-Si 미세 결정구조 제어에 관한 연구”

2013.11~ 2013.11

한국물리학회 하이라이트 게재

“Influence of the Surface Roughness of a ZnO Layer on the Growth of a Polycrystalline Si-layer by Using an Aluminum-induced Layer-exchange Process”

## 수상경력

2010년 한국해양대학교 교내 캡스톤 경진대회 장려상 수상



2010년 한국해양대학교 학술회 우수상 수상

2013년 한국물리학회 작품발표회 장려상 수상

## 연구 실적

1) 텅스텐 카바이드 성막 된 경사면 Si 기판을 이용한 비극성 m면 질화물  
박막성장방법

주체: 한국연구재단 (2012. 3.1 ~ 현재)

역할: 연구보조원

2) 고효율 LED가로등/보안등/자전거 도로용 조명개발

주체: 중소기업청 (2011.03.1 ~ 현재)

역할: 연구보조원

3) 산화아연 나노구조를 이용한 폴리크리스탈 실리콘 박막의 미세 결정구  
조 제어

주체: 한국연구재단 (2012.3.1~현재)

역할: 연구보조원

4) LED-해양수산조선산업 융합을 통한 Green IT 기술개발

주체: 첨단마린조명연구센터 (2012.3.1~현재)

역할: 연구보조원

## 연구 실적

### 국내외 논문 발표 실적

1. 신재균,사창훈,백현정,이가영,장원범,이슬한,정창호,이태주,한주섭,최성국,장지호  
"자동점멸 기능을 부여한 스마트 보안등의 제작과 특성평가" Journal of Light  
Emitting Diodes Vol.3, No.2 (2011).

2. 장원범, 신재균,사창훈,백현정,이가영,이슬한,정창호,이태주,한주섭,최성국,장지호

"단색광 LED 를 이용한 상추의 실내 수경재배에 관한 연구" Journal of Light Emitting Diodes Vol.4, No.1 pp. 6-10, (2012).

3. 김주현, **장원범**, 이석환, 정광교, 김동현, 김정미, 류재준, 문성득, 이승현, 고영수, 허산, 장미나, 정창호, 장지호 "백색광 LED를 사용한 독서등의 최적 색온도에 따른 사람의 시력변화 연구" J. KIEEME Vol. 26, No. 1, pp. 80-82, (2013).

4. **장원범**, 최성국, 정수훈, 이정우, Kosuke Hara, Haruna Watanabe, Noritaka Usami, 장지호, "Al-Si 층교환 성장에서 ZnO 표면 거칠기가 Si 결정성에 미치는 영향", New Physics: Sae Mulli, Vol. 63, No. 11, November (2013)1218.

### 국내외 학술 발표

1. **장원범**, 신재균, 이슬한, 사창훈, 백현정, 이가영, 장지호" LED를 이용한 Smart 보안등 제작" 한국대양대학교 학술대회(2010.10~ 2010.10)

2. **장원범**, 신재균, 이슬한, 사창훈, 백현정, 이가영, 장지호" LED를 이용한 Smart보안등 제작"2010년도 캡스톤 디자인 경진대회(2010.9.16~17)

3. 이슬한, **장원범**, 신재균, 사창훈, 백현정, 이가영 장지호" 스마트 LED 조명"2010년도 한국 마린 엔지니어링 후기 학술대회(2010.10.28~ 30)

4. The 5th International Conference on LED and Solid State Lighting(2011.4.1~12) "LED smart lighting for advanced security lightung" -J. K. Shin, C. H. Sa, H. J. Baek, **W.B.Jang**, K.Y.Lee, S.HLee, C.H.Jung, T.J.Lee, S.K.Choi, J.H.Chang

5. **장원범**, 최성국, 정수훈, 정창호, 이태주, 장지호"LED를 이용한 고효율 보안등 제작"제5회 LED 반도체조명학회 학술대회(2012.2.23~24)

6. **장원범**, 최성국, 정창호, 이태주, 장지호"단색광LED를 이용한 상추의 실내수경재배"제5회 LED 반도체조명학회 학술대회(2012.2.23~24)

7. 정수훈, 최성국, 유진엽, 조영지, **장원범**, 오동철, 이원재, 장지호"사파이어 m 면 기판위에 가스소스 분자선 에피택시로 성장시킨 비극성 GaN후박의 분석"제5회 LED 반도체조명학회 학술대회(2012.2.23~24)

8. 최성국, 유진엽, 정수훈, **장원범**, 장지호"GS MBE에서 V/III 공급비에 따른 GaN 성장 양식"제5회 LED 반도체조명학회 학술대회(2012.2.23~24)

9. 유진엽, 최성국, 장원범, 정수훈, "Reduction of impurity out-diffusion during the growth of GaN on ZnO layer by using ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> interlayer" The 29th

North American Molecular Beam Epitaxy conference(2012.10.15)

10. 장원범, 최성국, 유진엽, 정수훈 “Migration enhanced epitaxial growth of m-plane GaN on a m-sapphire substrates” The 29th North American Molecular Beam Epitaxy conference(2012.10.15)

11. 정수훈, 최성국, 유진엽, 조영지, 장원범 “Effect of substrate pre-annealing on the growth of GaN by gas source molecular beam epitaxy”(2012.10.15)

12. 정수훈, 최성국, 유진엽, 장원범, 조영지 “Effects of nitridation temperature for m-plane GaN grown on the m-plane sapphire substrate by gas-source molecular beam epitaxy”39th International Symposium on Compound Semiconductor (2012.08.27)

13. 장원범, 최성국, 정수훈, 유진엽, 이정우, Kosuke Hara, Haruna Watanabe, Noritaka Usami, 장지호, “Influence of the surface roughness of ZnO layer on the growth of polycrystalline-Si layer by aluminum-induced layer exchange process” 한국물리학회 봄 학술논문 발표회(2013.04.24)

## 특허

출원 일자: 2013.08.07

출원 번호: 10-2013-0093848 (접수번호 1-1-2013-0717272-60)

출원인 명칭: 한국해양대학교 산학협력단 (2-2005-042655-6)

발명자 성명: 장지호 최성국 장원범

발명의 명칭: 형광등 타입 엘이디램프

## 감사의 글

학부생활을 보내고 석사 과정 2년이라는 기간이 정말 빠르게 지나갔고 그 시간도 이제 마무리 되어 가는 것 같습니다. 학부생부터 대학원까지 저에게 많은 배움에 가르침을 주신 양민, 이삼녕, 안형수, 김홍승 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 특히 부족한 제게 전공과목과 인생의 나침반처럼 아낌 없이 지도해주신 장지호 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 항상 덩벙대거나 꼼꼼하지 못한 제 자신을 경계하도록 엄격하게 지도해주고 아낌없는 사랑과 관심을 주셔서 감사합니다. 앞으로 꾸준히 노력하는 사람이 되겠습니다.

바쁜 사회생활 속에서도 후배들에게 아낌없는 조언을 해주신 승환이형, 광희형, 웅이형, 미나누나. 항상 감사드립니다. 그리고 연구실에서 매일 같이 생활하며 실험과 부족한 부분을 채워주신 성국이형, 수훈이형, 진엽이형, 지은이, 영지, 유진이, 시내에게도 감사하단 말 전하고 싶고, 부족한 저를 많이 도와주셔서 고맙습니다. 이제 사회의 한 축이 되어 있고 각자 한 분야에서 노력하는 06동기들에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 마지막으로 저를 위해 항상 든든한 우군이 되어준 우리 가족들에게도 깊은 감사의 인사드립니다. 고맙습니다.