

Pt/Pd 합금 박막의 열적 응집현상을 이용한 대면적 나노 구조 반사방지 표면

Fabrication of Large Area Subwavelength Antireflection Structures Using Thermally Dewetted Pt/Pd Alloy Etch Mask

*이영재¹, 강정진², #김종백¹

*Y. J. Lee¹, J. J. Kang², #J. B. Kim (kimjb@yonsei.ac.kr)¹

¹ 연세대학교 기계공학과, ² 한국생산기술연구원 인천연구센터

Key words : antireflection structure, nanostructure, thermal dewetting, self agglomeration

1. 서론

화석 에너지 고갈과 환경 오염 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 대체 에너지의 중요성이 점점 더 커지고 있다. 태양전지는 가장 가능성 있는 대체 에너지 중 하나이지만 낮은 효율과 높은 가격이 걸림돌로 작용하고 있다. 태양전지의 효율을 높이기 위한 방법으로는 태양전지의 재료나 재료의 두께, 구조 등을 바꾸거나 적절히 조절하는 방법과, 태양전지의 표면에 반사방지 표면을 만들어 표면에서 일어나는 빛의 반사를 줄이고, 투과되는 빛의 양을 늘리는 방법이 있다.

빛의 반사는 빛이 굴절률이 낮은 공기 중에서 굴절률이 높은 태양전지 기판으로 진행하면서 겪는 굴절률의 급격한 변화 때문에 일어나게 된다. 태양전지의 효율을 떨어뜨리는 반사를 막기 위한 반사방지 표면 제작에는 박막을 여러 겹으로 증착하는 방법과 나노 구조물을 만드는 방법이 사용된다. 여러 겹의 박막을 증착하는 방법은 간단하고 공정 비용이 낮은 장점이 있지만, 서로 다른 물질을 여러 겹으로 쌓아서 생기는 접착이나 안정성, 열적 부적합성(thermal mismatch) 등의 문제가 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 빛의 파장 이하의 주기를 갖는 나노 구조 반사방지 표면을 만드는 방법이 제안되었다. 실리콘 기판을 식각하여 만들어진 원뿔형태의 나노 구조물은 공기로부터 실리콘 기판까지 각 단면에서 실리콘 기판의 부피비를 점점 증가시켜 평균 굴절률이 점진적으로 증가하게 하여 빛의 반사를 막는다[1]. 따라서 구조물의 경사가 더 크고, 높은 세장비(aspect ratio)를 가질수록 더 좋은 성능을 보인다. 또한 나노 구조 반사방지 표면은 실리콘 기판을 직접 깎아서 만들기 때문에 안정성의 문제가 없고 단일 종류의 구조물만으로도 넓은 파장 영역에서 우수한 반사방지 성능을 얻을 수 있다.

나노 구조 반사방지 표면의 제작을 위해서는 나노 스케일의 식각 마스크가 필요한데, 기존에는 이것을 만들기 위해 공정비용이 높고 복잡한 전자빔 리소그래피나 이에 기반한 나노임프린트 공정을 이용하였다[2]. 최근에는 나노 스케일의 식각 마스크를 만들기 위한 좀 더 간단한 공정 방법이 개발되었다. 실리콘 산화막 표면 위에 Ni 박막을 증착한 뒤 열을 가하여 Ni의 열적 응집현상을 이용하거나 [3], 가열되고 있는 실리콘 기판에 Ag을 증착하면 박막이 갈라지는 현상을 이용하는 방법[4]이 개발되었는데, 두 방법 모두 실리콘 기판과 금속 박막의 접촉 각이 경사진 나노 구조물을 만들기에 적합하지 않고, 실리콘 산화막 같은 추가적인 식각 마스크나 공정이 필요하다는 단점이 있다.

본 논문에서는 Pt/Pd 합금 박막의 열적 응집현상을 이용하여 경사진 나노 구조물을 만들기에 적합한 나노 스케일의 식각 마스크를 제작하여 간단한 방법으로 기존의 전자빔 리소그래피나 나노임프린트를 이용하여 만든 구조물과 유사한 성능을 갖는 나노 구조 반사방지 표면을 제작하였다.

2. 반사방지 표면 제작

빛의 파장 이하의 주기와 경사진 나노 구조를 갖는 반사방지 표면을 제작하기 위해 첫 번째로 sputter를 사용하여 (100) 실리콘 기판 위에 Pt/Pd 합금 박막을 10nm 증착하고, 증착된 Pt/Pd 박막을 열적 응집시키기 위하여 금속 가열 장비에 시편을 넣고 1073K의 온도에서 90초 동안 가열한다.

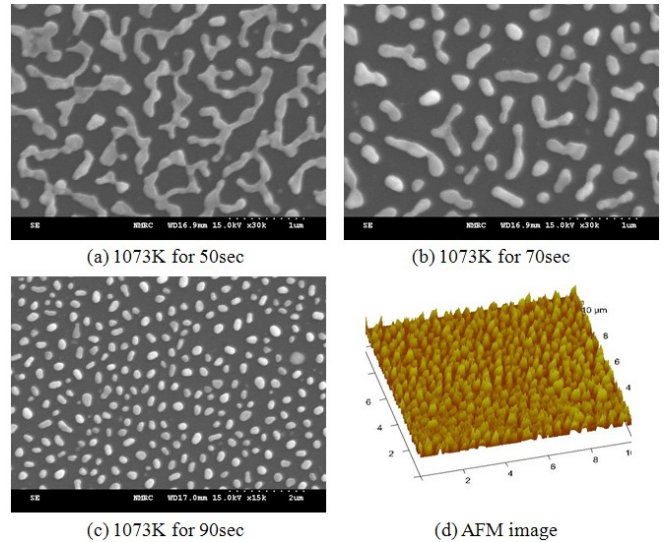


Fig. 1 Thermal dewetting process of Pt/Pd alloy thin film for different heating time (a-c) and AFM image of dewetted nanodots (d).

열적 응집현상은 표면 에너지에 관련된 현상으로 가열로 인해 금속 박막의 표면 에너지가 기판의 표면 에너지와 기판과 금속 박막 사이의 계면 에너지의 합보다 커지면 최소 에너지 상태가 되기 위해 금속 박막이 응집되는 것을 의미한다. Fig.1에서 나타난 것처럼 박막의 표면 에너지가 일정 수준 이상이 되면 열적 응집현상이 나타나기 시작하고 열 에너지가 계속 공급되면 응집 현상도 계속 진행되다가 최소 에너지 상태가 되면 멈춘다(a-c). 열적 응집된 Pt/Pd 합금 나노점(nanodot)들은 빛의 파장 이하의 주기를 갖는 경사진 나노 구조 반사방지 표면을 제작하기에 적절한 접촉 각과 주기를 갖는다. 이 나노점들을 식각 마스크로 이용하여 50 SCCM의 Cl₂와 N₂ 가스를 사용하는 RIE를 통해 식각을 하면 경사진 나노 구조 반사방지 표면이 제작된다. Fig.2는 식각 시간에 따른 나노 구조물의 높이를 나타낸다. 식각 시간이 110초가 되었을 때 식각 마스크가 거의 다 닳은 것을 확인할 수 있었다. Fig.1 (d)에 나타난 AFM 측정결과와 식각 마스크로 사용된 Pt/Pd 나노점의 높이가 100~130nm 정도였고, 110초 식각시 구조물의 높이가 470nm이므로 Pt/Pd 합금 나노점과 실리콘과의 평균 선택비가 1:4 정도임을 알 수 있었다.

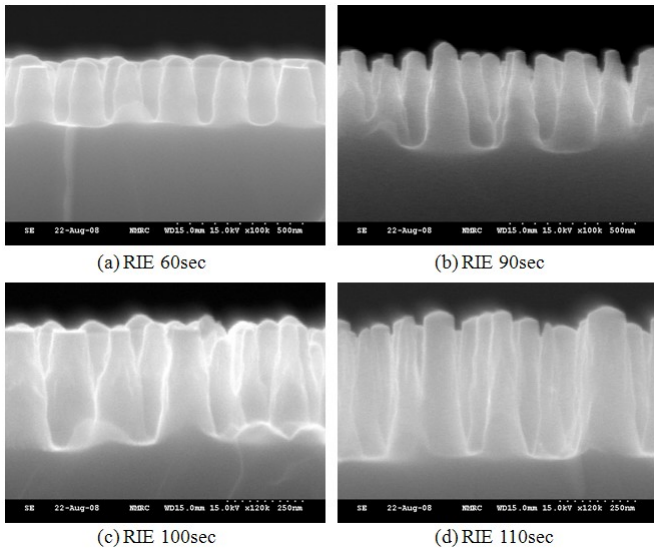


Fig. 2 Side view of subwavelength antireflection structure array for different etching time. (a) 230nm, (b) 370nm, (c) 420nm, (d) 470nm

3. 결과 및 분석

본 실험에서는 열적 응집현상의 최적 조건과 RIE의 최적 조건을 찾기 위한 반복적인 실험을 위해 실리콘 기판을 동전 정도의 크기로 조각 내어 사용하였지만, 전체 공정이 금속 박막의 증착과 가열, RIE를 이용한 식각 과정으로 이루어져 있고 별도의 나노패터닝 과정이 필요 없음을 고려할 때, 제안하는 제작공정은 저비용으로 쉽게 대면적에 적용 가능할 것으로 기대된다. 대면적에 적용 가능한 여타의 기존 제작 공정을 이용하여 만들어진 나노 구조 반사방지 표면은 구조물의 끝으로 갈수록 두꺼워지거나 균일하지 않은 형상을 갖고 있어 나노임프린트 공정을 적용하여 폴리머 등의 저가 소재에 반사방지 나노구조를 전사시키는 것이 불가능하였다. 하지만 Fig.3에서 보듯이 본 연구를 통해 제작된 나노 구조물은 위로 갈수록 폭이 좁아지는 경사진 형상으로 대면적에 균일하게 제작되었기 때문에 반사방지 성능이 더 좋을 뿐 아니라 나노임프린트를 위한 몰드로 사용하기 적합하다.

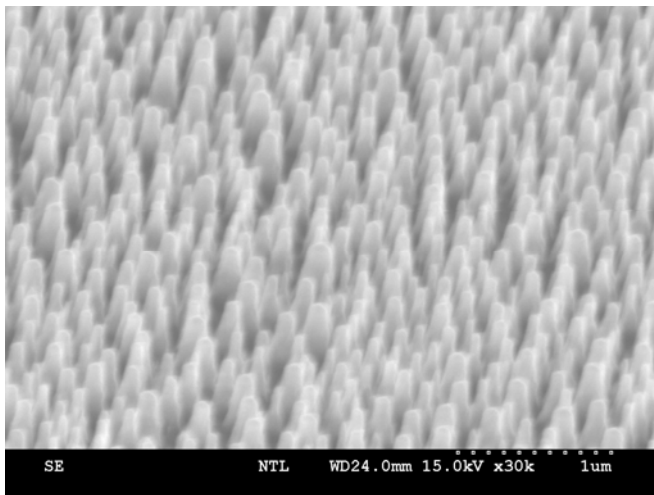


Fig. 3 High aspect ratio, subwavelength antireflection structures array.

제작된 나노 구조 반사방지 표면의 성능을 측정하기 위해 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Cary 500) 장비를 사용하였다. Fig.4는 식각 시간에 따라 다양한 높이의 나노 구조물이 제작된 시편의 반사율과, 기준을 잡기 위해 아무런 처리를 하지 않은 실리콘 시편에 대해 측정된 반사율이 파장에 대한 함수로 나타내어진 그래프이다.

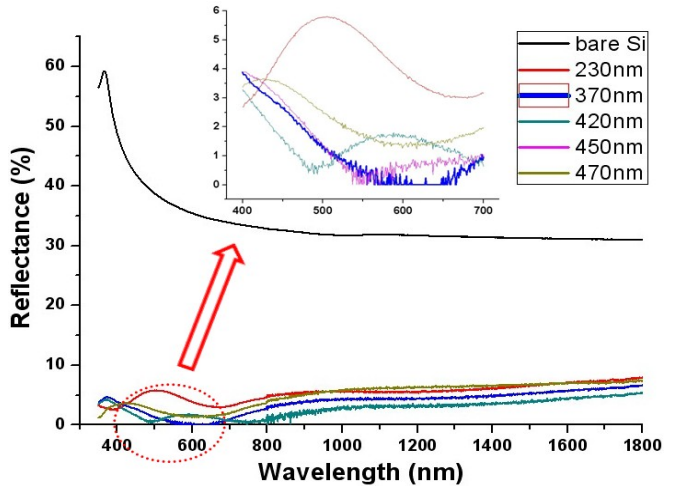


Fig. 4 The reflectance measured as a function of the wavelengths of lights irradiated on subwavelength antireflection structures with different height.

350nm에서 1800nm 파장대의 빛을 나노구조 시편에 조사하였을 때 반사율의 값이 나노 구조물의 높이에 따라 다르게 나왔다. 또한, 가시광선 영역과 적외선 영역에서 가장 좋은 성능을 보이는 시편이 달랐는데, 가시광선 영역에서는 나노 구조물의 높이가 370nm인 시편의 반사율이 1.12%로 가장 낮았고, 적외선 영역에서는 나노 구조물의 높이가 420nm인 시편의 반사율이 3.17%로 가장 낮았다. 특히 구조물의 높이가 370nm인 시편의 경우 가시광선내의 특정 영역에서(550-650nm) 0.01% 이하의 매우 낮은 반사율을 보였다. 본 연구에서 제작된 시편이 가시광선 영역에서 매우 좋은 반사방지 성능을 보이는데 이것은 태양광 에너지의 46%가 가시광선에 집중되어 있는 것을 고려할 때 큰 의미를 갖는 결과이다.

4. 결론

본 연구에서는 별도의 나노패터닝 과정 없이 간단한 공정을 사용하여 낮은 공정 비용으로 대면적에 우수한 반사방지 성능을 가진 나노 구조 반사방지 표면을 제작하였다. 열적 응집현상을 통해 만들어진 Pt/Pd 나노점은 기판과 적절한 접촉 각을 갖기 때문에 기존의 연구와 달리 경사진 나노 구조물을 제작할 수 있었다. 또한, 경사진 나노 구조물로 인해 굴절률의 변화가 더 완만해져 전자빔 리소그래피나 나노임프린트를 사용한 것과 유사한 우수한 반사방지 성능을 얻을 수 있었다. 향후 이 나노 구조물을 몰드로 사용하여 저가의 폴리머 소재에 나노구조를 전사시키는 연구가 진행될 예정이다.

후기

본 연구는 한국생산기술연구원과 기획재정부의 지원을 받아 "기능성 나노-마이크로 패턴 성형의 양산공정 기초연구"(과제번호: 08-GR-1-0020)의 일환으로 수행되었으며, 이에 지원하여 주신 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- Hayato Kobayashi, Nobuyuki Moronuki, Arata Kaneko, "Self-assembly of Fine Particles Applied to the Production of Antireflective Surfaces," International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. 9, 25-29, 2008.
- Z. Yu, H. Gao, W. Wu, and H. Ge, "Fabrication of large area subwavelength antireflection structures on Si using trilayer resist nanoimprint lithography and liftoff," J. Vac. Sci. Technol. B 21, 2874-2877, 2003.
- Gong-Ru Lin, Ya-Chung Chang, En-Shao Liu, Hao-Chung Kuo, Huang-Shen Lin, "Low refractive index Si nanopillars on Si substrate," Appl. Phys. Lett. 90, 181923, 2007.
- Sen Wang, Xiao Zheng Yu, Hong Tao Fan, "Simple lithographic approach for subwavelength structure antireflection," Appl. Phys. Lett. 91, 061105, 2007.