태양전지용 MgF₂ 반사방지막 특성연구

<u>양현훈</u>*, 백수웅*,나길주*, 소순열*, 박계춘* 이진*, 정해덕* 목포대학교*

A Study on Properties of MgF₂ antireflection film for solar cell

Hyeon-Hun Yang*, Su-Ung Baek*, Kil-Ju Na*, Soon-Youl So*, Gye-Choon Park* Jin Lee*, Hae-Deok Chung* Mokpo National University*

Abstract – MgF_2 is a current material for the optical applications in the UV and deep UV range.

Process variables for manufacturing the MgF₂ thin film were established in order to clarify optimum conditions for growth of the thin film depending upon process conditions , and then by changing a number of vapor deposition conditions and substrate temperature, Annealing conditions variously, structural and Optical characteristics were measured. Thereby, optimum process variables were derived. Nevertheless. modern applications still require improvement of the optical and structural quality of the deposited lavers. In the present work, the composition and microstructure of MgF₂ single lavers grown on slide glass substrate by Electro beam Evaporator(KV-660) processes, were analyzed and compared. The surface Substrate temperature having an effect on the quality of the thin film was changed from 200[°C] to 350[°C] at intervals of 50[°C]. and annealing temperature an effect on the thin film was changed from 200[°C] to 400[°C] at intervals of $50[^{\circ}C]$. Physical properties of the thin film were investigated at various fabrication conditions substrate temperature, annealing and temperature, annealing time by XRD, FE-SEM.

1. 서 론

현재 효과적인 빛 수집을 위해서 태양전지의 표면을 처리하는 방법으로는 표면 텍스춰링(Texturing)과 반사 방지막 형성을 들 수 있다. 따라서 표면 텍스춰링에 비하여 간단하게 수행할 수 있 는 반사방지막 형성방법이 현재 거의 모든 태양전지에 적용되고 있다.태양전지의 표면에 반사방지막을 적용할 경우에는 반사율 을 3층 미만으로 줄일 수 있다. 일반적으로, 반사 방지막은 적절 한 굴절률 비를 가지는 물질을 여러 층 코팅할수록 보다 넓은 과장 영역에서 낮은 반사율을 얻을 수 있다. 그러나 가격 경쟁력 과 제품 수율을 동시에 만족하기 위해서 대부분 3층 이하로 사 용하고 있다. 단층구조의 경우에는 표면 텍스춰링과 병행하면 효 과적으로 반사율을 줄일 수 있지만, 낮은 반사율을 얻을 수 있는 파장 범위가 좁아서 효과적이지 못한다.

최근에는 표면 패시베이션과 반사 방지막 역할을 동시에 하는 수소를 포함한 질화실리콘(silicon nitride) 막이 사용되고 있다. 한편 반사방지막을 형성시키는 방법으로는 진공 증착법(Vacuum Evaporation) 화학기상증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition), 스핀 코팅, 스크린 인쇄, Spray Coating 등이 있다. 본 실험에서는 가격 경쟁력과 보다 간단한 공정의 반사방지막을 제작하기 위하여 MgF₂ 단층구조를 제작하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험방법

MgF₂ 박막 제조에 사용된 Thermal evaporator 장비는 한국진 공의 (KV-660, 10⁻⁷[Torr])를 사용하였으며, 기관은 할로겐램프를 사용하여 가열이 가능하고, 박막의 두께 측정을 위하여 Thickness Monitor(InFicon Inc사의 XTC)가 장착되어 있다.

MgF₂는 진공자외선의 120[nm]부터 적외선의 900[nm]까지 넓 은 파장영역에서 투과율이 높고, 가시광선에서는 저굴절률 물질 로 무반사 코팅에 많이 이용되고 있으며, 내구성이 높아 보호층 으로 사용되고, 무반사 코팅은 흡수가 없는 박막으로써 투과율을 증가시키고 반사율을 감소시켜 태양전지의 효율을 증가시킨다고 보고되어있다. 반사방지막은 막의 광학적 두께가 입사광의 1/4 파장이 되어야 정확한 무반사 코팅이 되며, 반사율을 보다 줄이 고 일층에 의한 두께 오차를 줄이기 위하여 주로 2층막으로 구 성된다. 하지만 본 논문에서는 MgF₂ 만을 증착하여 논문에 적용 하기로 하였다.

이는 비교적 간단한 제조공정과 낮은 가격으로 인하여 태양전 지의 광범위한 실용화에 기여할 수 있고 태양전지 외에도 저반 사율이 필수적인 기타 광학기기에도 응용이 가능하기 때문이다. MgF2로 반사방지막을 제조시 전압 1.20[v]~1.60[v]의 조건에서 증착하였으며, Cerac사 99.99[%]순도, 1~3[mm] pcs type의 MgF2 재료를 사용하였다. 본 실험에서는 주로 기판온도(Ts)와 증착두께에 따른 변수들을 조사하였으며, soda lime glass 기판 을 아세톤과 증류수를 사용하여 차례로 초음파 세척한 후 건조 하여 holder 에 설치하였다.



그림 1. 전자선가열 진공증착기. (KV-660, 10⁻⁷[torr])

3. 결과및 고찰

3.1 MgF2 박막의 구조적 특성

그림 2은 MgF₂의 기판온도를 RT~300[℃]로 변화시켰을 때의 전자현미경 사진이다. 그림에서 보듯이 열처리 온도가 증가할수 록 그레인사이즈가 증가하는데, RT에서는 작은 핀홀을 관찰되었 으며, 100[℃], 기판온도 200[℃]에서 박막의 표면 상태가 한층 좋아지는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 300[℃]에서의 MgF₂ 박 막은 오히려 표면이 상태가 거칠어지는 것을 확인하였다. 또한 그림 3은 기판온도에 따른 MgF₂ 박막의 XRD결과를 보여주고 있다. 기판 온도가 높아짐에 따라 피크세기는 점점 증가하고 피 크폭은 점점 감소하는 것을 볼수있다. 이것은 열처리 온도 증가 에 따른 MgF₂ 결정화가 진행되었다고 사료되며, 열처리온도 가 증가함에 따라 MgO에 회절피크가 발생하는데 이는 MgF₂의 산 화에 의해 MgO가 발생하였으리라 사료된다.



Fig.2. SEM Photographs of MgF_2 Thin Films with Various Substrate Temperature. (a)Ts=R.T. (b) Ts= $100[\degree]$, (c)Ts= $200[\degree]$, (d)Ts= $300[\degree]$



Fig.3. XRD Result of MgF_2 Thin films with Various Substrate Temperature.

3.2 MgF2 박막의 광학적 특성

MgF₂ 막을 기관온도를 달리하면서 열가열 증착방법으로 가열 하여 코팅하고 막의 투과율을 Spectrophotometer를 이용하여 측 정하였다

그림 4는 기관 온도 변화에 따른 MgF₂ 반사방지막의 투과율 스펙트럼을 보여주고 있다.



Fig.4. Transmittance Spectra of MgF_2 Thin films with Various Substrate Temperature.

여기서 250[℃] 이상의 기판온도에서 성장된 막은 투과율이 감소 됨을 알 수 있었다. 광학레이저 유도증착에서 수행된 굴절률 측 정의 결과는 그림 5에서 나타내었는데 250[℃] 이상의 기판온도 에서는 온도가 증가함에 따라 굴절률이 증가함을 알 수 있다. 이 러한 결과는 높은 온도에서 분자들의 운동이 빨라지기 때문으 로 분석되며 결국 박막이 치밀해짐으로서 굴절률은 높아진다고 본다. 한편 기판온도 200[℃]에서는 투과율과 굴절률이 다른 기판온 도에서의 경우와 다른 결과를 나타내는데 즉 200[℃]에서 성장 된 박막의 굴절률은 250[℃]와 350[℃]에서 보다 높게 나타나고 있다. 이것은 200[℃]의 낮은 온도에서는 MgF₂ 막이 부분적으로 결정화되나 비정질이며 따라서 그레인 경계가 불분명하고 소수 의 몇 개는 상호경계가 형성되어 결과적으로 박막 코팅이 치밀 해지고 굴절률이 높은 것으로 판단된다.



Fig.5. Refractive index as a function of a wavelength for MgF_2 Thin Films with various Annealing Temperatures.

3.3 MgF2 박막의 반사방지막 특성



Wavelength[nm]Fig.6. Reflectance as a function of a wavelength for MgF₂ Thin Films with various Thickness.

그림 6.은 방사방지막의 증착두께에 따른 반사율의 변화를 보여 주고 있다. 반사방지막이 형성되기 전 Sodalime Glass의 반사율 은 약 9.5[%]를 나타내고 있 는반면, 증착된 MgF₂ 반사방지막의 두께가 700~1,500[Å]에서 반사율은 약 5[%]로 두께 2,500[Å] 에서의 반사율보다 낮은 것을 볼 수 있다. 또한 그림 6는 Mo/CuInS₂/CuGaS₂ 까지 완성후 표면반사율과 MgF₂을 증착후 표면반사율을 비교한 것으로, 반사방지막을 형성하기 전의 태양 전지 반사율은 약 3.5[%]인데 비해 반사방지막을 형성후 태양전 지의 반사율은 약 2.5[%]로 감소하였음을 알 수 있다.



Fig.7. Reflectance curves of $Mo/CulnS_2/CuGaS_2$ Thin Films with and without MgF_2 Thin Films.

전자선 가열 증착법으로 제작한 MgF₂는 진공자외선이 120[nm]부터 900[nm]까지 넓은 파장 영역에 투과율이 높고, 가 시광선에서는 저굴절률 물질로 무반사 코팅에 많이 이용되고 있 다. 또한 광학적 두께가 입사광의 1/4 파장이 되어야 정확한 무 반사 코팅이 되며, 반사율을 보다 줄이고 오차를 줄이기 위하여 주로 2층막으로 구성된다. 하지만 본 논문에서는 MgF₂ 만을 증 착하기 위해 반사방지막을 제조시 1.20[V] ~ 1.60[V]의 조건에서 증착하였으며, 기판온도 200[℃]에서 얻어진 박막 상태가 가장 우수한 것 으로 확인할 수 있었고 반사율은 약 4 [%] 정도 좋아 짐을 알 수 있었다. MgF₂ 박막을 코팅 전후 반사율을 비교한 결 과 반사방지막을 형성하기전의 반사율은 3.5[%] 인데 비해, 반 사방지막을 형성 후 반사율은 2.5[%]로 감소하였음을 알 수 있 다.

[참 고 문 헌]

- Mufei Xiao(2002) "A calculation of dispersion relation K (w) for Ag/MgF₂ one-dimensional photonic band-gap structure.", Materials Letters 56, 945–947.
- [2] Juan I.Larriquert, Ritva A.M. Keski-Kuha(2003) "Farultr aviolet optical properties of MgF₂ films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al" Optics Communications 215, 93-99.
- [3] Sun Zhao-Qi, Sun Da-Ming, Li Ai-Xia, Xu Zhi-Yuan(1999) "Optical Properties of Ag-MgF₂ Cermet films" Vacuum 52, 243-246.
- [4] Shinobu Fujihara, Hiroki Naitom Munehiro Tada and To shio Kimura,(2001),"SOL-GELPREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF MgF₂ THIN FILMS CONTAINING METAL AND SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES" Scripta mater.44, 2031–2034.
- [5] S.E.Lee, S.W.Choi, J.Yi, (2000), "Double-layer antri-reflection coating using MgF2 and CeO₂ Films on a crystalline silicon substrate" Thin Solid Films 376, 208–213
- [6] D.Jacob,F.Peiro,E.Quesnel, D.Ristau. (2000), "Microstructure and composition of MgF₂ optical coating grown on Si su bstrate by PVD and IBS Processes" Thin Solid Films 360, 133–138.
- [7] M. Nishikawa, KazunagaOno,Eiji Kita, H,Yanagihara, T.E rata,A.Tasaki,(2002), "Magnetic Properties and structures of Fe/MgF₂ multilayered films" Journal of Magnetism and Magnetic Materials 238, 91–100.
- [8] sun Da-Ming, Sun Zhao-Qi, Li Ai-Xia, Xu Zhi-Yuan,(19 99),"Oxidation behaviour of MgF₂ in Ag-MgF₂ cermet" Vacuum 55, 39-44.
- [9] Maria Wojciechowska, Jerzy Haber, Slawomir Lomnicki, Jerzy Stoch.(1999), "Structure and cataly activity of double oxide system: Cu-Cr-O supported on MgF₂, Journal of Molecular catalysis A: Chemical 141, 155-170
- [10] G.C.Farlow, L.A.Boatner,(1997) "Irradiation effects in MgF₂ coatings on Si and GaAs substrates." Optical Materials 8, 279–286.