

태양전지용 MgF₂ 반사방지막 특성연구

*,**박 계춘, *양 현훈, *백 수웅, *나 길주, *소 순열, *이 진, *정 해덕

A Study on Properties of MgF₂ antireflection film for solar cell

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

Abstract : MgF₂ 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 layers. In the present work, the composition and microstructure of MgF₂ single layers 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[°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 텍스처링(Texturing)과 반사 방지막 형성을 들 수 있다. 따라서 표면 텍스처링에 비하여 간단하게 수행할 수 있는 반사방지막 형성방법이 현재 거의 모든 태양전지에 적용되고 있다. 태양전지의 표면에 반사 방지막을 적용할 경우에는 반사율을 3층 미만으로 줄일 수 있다. 일반적으로, 반사 방지막은 적절한 굴절률 비를 가지는 물질을 여러 층 코팅할수록 보다 넓은 파장 영역에서 낮은 반사율을 얻을 수 있다. 그러나 가격 경쟁력과 제품 수율을 동시에 만족하기 위해서 대부분 3층 이하로 사용하고 있다. 단층구조의 경우에는 표면 텍스처링과 병행하면 효과적으로 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 한국진공의 (KV-660, 10⁻⁷[Torr])를 사용하였으며, 기판은 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 넓은 파장영역에서 투과율이 높고, 가시광선에서는 저굴절률 물질로 무반사 코팅에 많이 이용되고 있으며, 내구성이 높아 보호층으로 사용되고, 무반사 코팅은 흡수가 없는 박막으로써 투과율을 증가시키고 반사율을 감소시켜 태양전지의 효율

을 증가시킨다고 보고되어있다. 반사방지막은 막의 광학적 두께가 입사광의 1/4파장이 되어야 정확한 무반사 코팅이 되며, 반사율을 보다 줄이고 일층에 의한 두께 오차를 줄이기 위하여 주로 2층막으로 구성된다. 하지만 본 논문에서는 MgF₂만을 증착하여 논문에 적용하기로 하였다.

이는 비교적 간단한 제조공정과 낮은 가격으로 인하여 태양전지의 광범위한 실용화에 기여할 수 있고 태양전지 외에도 저반사율이 필수적인 기타 광학기기에 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 기판을 아세톤과 증류수를 사용하여 차례로 초음파 세척한 후 건조하여 holder 에 설치하였다.

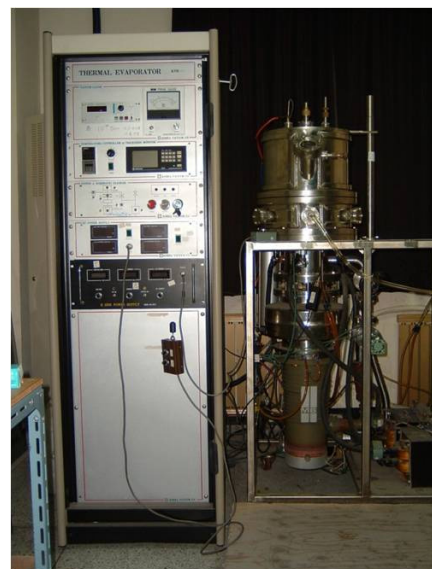


Fig. 1 전자선가열 진공증착기. (KV-660, 10⁻⁷[torr])

3. 결과 및 고찰

3.1 MgF₂ 박막의 구조적 특성

그림 2은 MgF₂의 기판온도를 RT~300[°C]로 변화시켰을 때의 전자현미경 사진이다. 그림에서 보듯이 열처리 온도가 증가할수록 그레인사이즈가 증가하는데, RT에서는 작은 핀홀을 관찰되었으며, 100[°C], 기판온도 200[°C]에서 박막의 표면 상태가 한층 좋아지는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 300[°C]에서의 MgF₂ 박막은 오히려 표면이 상태가 거칠어지는 것을 확인하였다. 또한 그림 3은 기판온도에 따른 MgF₂ 박막의 XRD결과를 보여주고 있다. 기판온도가 높아짐에 따라 피크세기는 점점 증가하고 피크폭은 점점 감소하는 것을 볼수있다. 이것은 열처리 온도가 증가에 따른 MgF₂ 결정화가 진행되었다고 사료되며, 열처리 온도가 증가함에 따라 MgO에 회절피크가 발생하는데 이는 MgF₂의 산화에 의해 MgO가 발생하였으리라 사료된다.

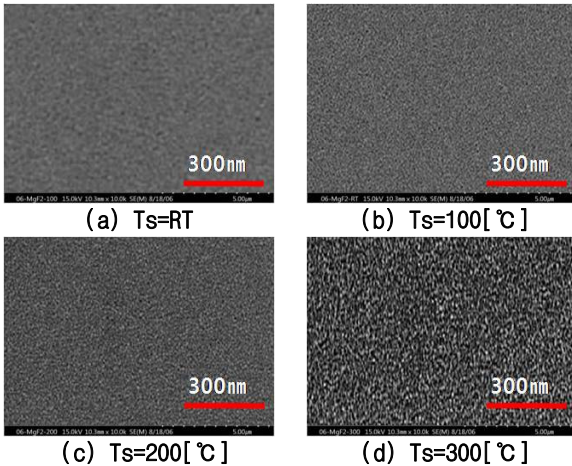


Fig. 2 SEM Photographs of MgF₂ Thin Films with Various Substrate Temperature. (a)Ts=R.T. (b)Ts=100[°C], (c)Ts=200[°C], (d)Ts=300[°C]

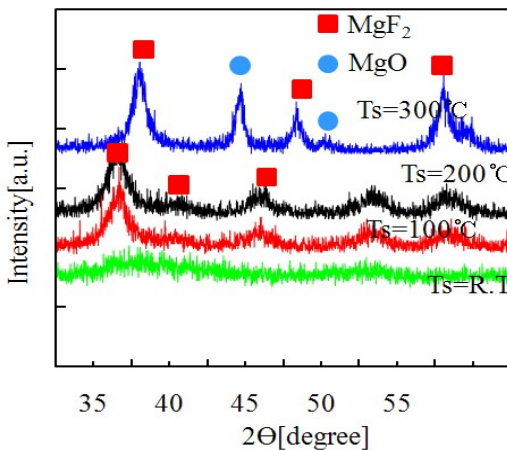


Fig. 3 XRD Result of MgF₂ Thin films with Various Substrate Temperature.

3.2 MgF₂ 박막의 광학적 특성

MgF₂ 막을 기판온도를 달리하면서 열가열 증착방법으로 가열하여 코팅하고 막의 투과율을 Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다

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

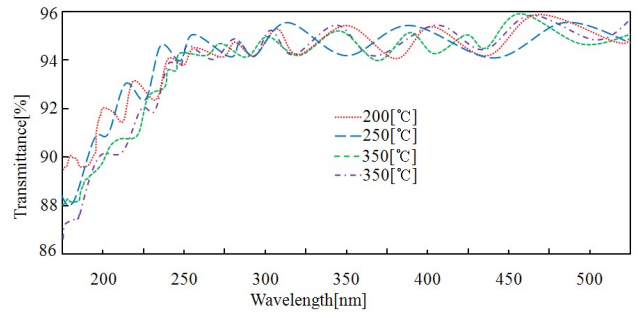


Fig. 4 Transmittance Spectra of MgF₂ Thin films with Various Substrate Temperature.

여기서 250[°C] 이상의 기판온도에서 성장된 막은 투과율이 감소됨을 알 수 있었다. 광학레이저 유도증착에서 수행된 굴절률 측정의 결과는 그림 5에서 나타내었는데 250[°C] 이상의 기판온도에서는 온도가 증가함에 따라 굴절률이 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 높은 온도에서 분자들의 운동이 빨라지기 때문으로 분석되며 결국 박막이 치밀해짐으로서 굴절률은 높아진다고 본다.

한편 기판온도 200[°C]에서는 투과율과 굴절률이 다른 기판온도에서의 경우와 다른 결과를 나타내는데 즉 200[°C]에서 성장된 박막의 굴절률은 250[°C]와 350[°C]에서 보다 높게 나타나고 있다. 이것은 200[°C]의 낮은 온도에서는 MgF₂ 막이 부분적으로 결정화되거나 비정질이며 따라서 그레인 경계가 불분명하고 소수의 몇 개는 상호 경계가 형성되어 결과적으로 박막 코팅이 치밀해지고 굴절률이 높은 것으로 판단된다.

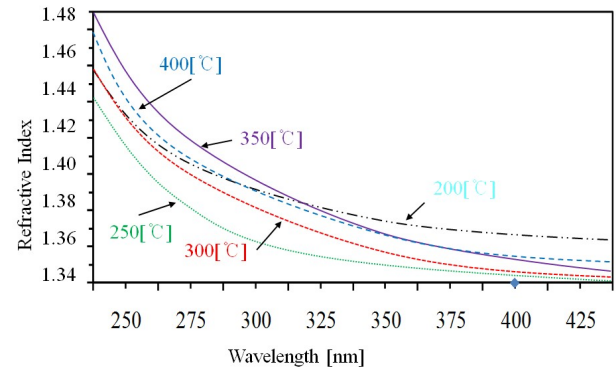


Fig. 5 Refractive index as a function of a wavelength for MgF₂ Thin Films with various Annealing Temperatures.

3.3 MgF₂ 박막의 반사방지막 특성

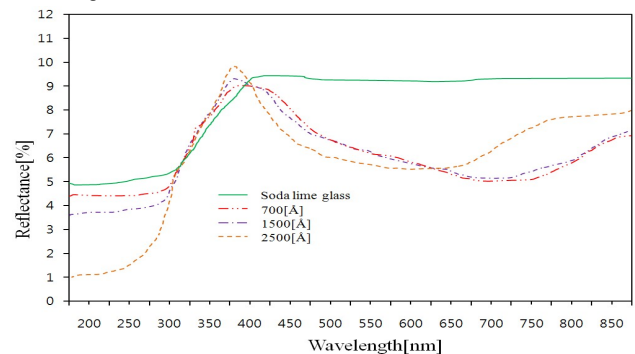


Fig. 6 Reflectance as a function of a wavelength for MgF₂ Thin Films with various Thickness.

그림 6.은 반사방지막의 증착두께에 따른 반사율의 변화를 보여주고 있다. 반사방지막이 형성되기 전 Soda lime Glass의 반사율은 약 9.5[%]를 나타내고 있는 반면, 증착

된 MgF_2 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 $Mo/CuInS_2/CuGaS_2$ 까지 완성후 표면반사율과 MgF_2 을 증착후 표면반사율을 비교한 것으로, 반사방지막을 형성하기 전의 태양전지 반사율은 약 3.5[%]인데 비해 반사방지막을 형성후 태양전지의 반사율은 약 2.5[%]로 감소하였음을 알 수 있다.

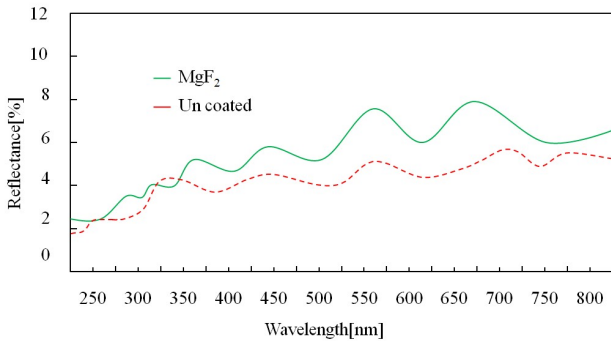


Fig. 7 Reflectance curves of $Mo/CuInS_2/CuGaS_2$ Thin Films with and without MgF_2 Thin Films.

4. 결 론

전자선 가열 증착법으로 제작한 MgF_2 는 진공자외선이 120[nm]부터 900[nm]까지 넓은 파장 영역에 투과율이 높고, 가시광선에서는 저굴절률 물질로 무반사 코팅에 많이 이용되고 있다. 또한 광학적 두께가 입사광의 1/4 파장이 되어야 정확한 무반사 코팅이 되며, 반사율을 보다 줄이고 오차를 줄이기 위하여 주로 2층막으로 구성된다. 하지만 본 논문에서는 MgF_2 만을 증착하기 위해 반사방지막을 제조시 1.20[V]~1.60[V]의 조건에서 증착하였으며, 기판 온도 200[°C]에서 얻어진 박막 상태가 가장 우수한 것으로 확인할 수 있었고 반사율은 약 4 [%] 정도 좋아짐을 알 수 있었다. MgF_2 박막을 코팅 전후 반사율을 비교한 결과 반사방지막을 형성하기전의 반사율은 3.5[%] 인데 비해, 반사방지막을 형성 후 반사율은 2.5[%]로 감소하였음을 알 수 있다.

References

- [1] Mufei Xiao, 2002, "A calculation of dispersion relation $K(w)$ for Ag/MgF_2 one-dimensional photonic band-gap structure.", *Materials Letters* 56, 945-947.
- [2] Juan I.Larriquet, Ritva A.M. Keski-Kuha, 2003, "Farultraviolet optical properties of MgF_2 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 $Ag-MgF_2$ Cermet films" *Vacuum* 52, 243-246.
- [4] Shinobu Fujihara, Hiroki Naitom Munehiro Tada and To shio Kimura, 2001, "SOL-GELPREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF MgF_2 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 MgF_2 and CeO_2 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 MgF_2 optical coating grown on Si substrate 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/MgF_2 multilayered films" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 238, 91-100.
- [8] Sun Da-Ming, Sun Zhao-Qi, Li Ai-Xia, Xu Zhi-Yuan, 1999, "Oxidation behaviour of MgF_2 in $Ag-MgF_2$ 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 MgF_2 , *Journal of Molecular catalysis A: Chemical* 141, 155-170
- [10] G.C.Farlow, L.A.Boatner, 1997, "Irradiation effects in MgF_2 coatings on Si and GaAs substrates." *Optical Materials* 8, 279-286.