

Anti-reflection Coating of Silicon Nitride Film for Solar Cell by RF Magnetron Sputtering

Kyoon Choi[†], Eui-Seok Choi, Jin-Ha Hwang*, and Soo-Hong Lee**

KICET Icheon Branch Institute, Gyeonggi-do 467-843, Korea

*Hong-ik University, Seoul 121-791, Korea

**Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received September 11, 2007; Accepted October 2, 2007)

RF 마그네트론 스퍼터링을 이용한 태양전지용 질화 실리콘 반사방지막

최 균[†] · 최의석 · 황진하* · 이수홍**

요업기술원 이천분원

*홍익대학교 신소재공학과

**세종대학교 전략에너지연구소

(2007년 9월 11일 접수; 2007년 10월 2일 승인)

ABSTRACT

Silicon nitride films for an anti-reflection coating were deposited on silicon via RF magnetron sputtering using a Si_3N_4 target. The best result was obtained at the sputtering condition of 340 W RF power, 5 mtorr Ar atmosphere, 100°C substrate temperature. The films showed 7.9% reflectance minimum with 2.35 refractive index, 0.21 absorption coefficient at 66.6 nm thickness. The surface morphology showed a smooth and dense film with good adhesion to silicon surface.

Key words : AR coating (anti-reflection coating), Silicon nitride, Solar cell, RF magnetron sputtering

1. 서 론

태양전지 표면에서의 반사를 최소한으로 하기 위한 반사 방지막 코팅은 태양전지의 전체 효율에 크게 영향을 줄 수 있는 요소기술이다.¹⁻³⁾ 흔히 산화규소 막이 사용되어 왔으나 태양전지 표면에서 발생하는 열 이송자(minority carrier)의 재결합을 막기 위한 수단으로 사용되는 수소 비활성화(passivation) 공정을 동시에 진행할 수 있는 질화 실리콘 막이 90년대 중반에 제시된²⁾ 이래 최근까지 많이 적용되고 있다. 방사 방지막으로써 갖추어야 할 요건으로는 낮은 흡수율, 기판과 공기 사이의 적절한 굴절율, 균일한 두께, 낮은 표면조도 등이 요구된다. 화학양론 조성의 질화 실리콘은 2.2 정도의 굴절율을 갖는 것으로 알려져 있으나 이를 화학적으로 증착할 때는 조건과 비화학양론 특성에 따라 굴절율이 1.8에서 2.5까지 변화되는 것으로 알려져 있다.^{3,4)}

질화 실리콘 방지막을 입히는 방법으로는 플라즈마 화학증착법(Plasma-enhanced chemical vapor deposition: PECVD)이 주로 적용되어 왔다.^{1-3,5-7)} 이는 저저항 p형 실

리콘 기판을 사용할 때, 질화 실리콘을 증착하는 과정에서 생성되는 수소 원자 혹은 이온이 표면 비활성화(surface passivation)를 일으켜서 전면 전극의 표면에 존재하는 끊어진 결합을 안정화시키고 이후 열처리 과정에서도 확산을 통하여 체적 비활성화(bulk passivation)를 일으키기 때문이다. 이와 같은 비활성화 효과는 빛의 흡수로 생성되는 열 이송자인 정공의 소멸 혹은 퇴화를 막아서 태양전지의 효율을 재고시킨다.

한편, 스퍼터링^{4,8)}을 이용하게 되면 공정이 간단하고 유지보수가 수월하며 낮은 표면 조도의 균일한 박막을 쉽게 얻을 수 있다. 또한 분위기 조절을 통해 산화막과 질화막으로 구성된 이중 반사방지막을 간단하게 구성할 수 있는 장점이 있다. 반면에 스텝 커버리지(step coverage)가 나빠서 텍스처링 후 산과 골의 표면에 증착되는 막의 두께가 달라질 수 있다. 앞선 연구^{4,8)}에서는 실리콘 타겟을 스퍼터링하여 챔버 내의 질소나 암모니아 가스와 반응시킴으로써 질화막을 증착하였다. 본 연구에서는 질화 실리콘 타겟을 이용하고 알곤만을 사용하여 질화 실리콘 반사막을 형성하였다. 또한 증착 조건에 따른 굴절율과 흡수율을 살펴보고 질화 실리콘 막의 반사 특성을 비교하여 보았다.

[†]Corresponding author : Kyoon Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1456 Fax : +82-31-645-1482

Table 1. Thickness Variation for Selected 11 Points on 4 Inch Si Wafer

Point #	1	2	3	4	5	6
Thickness (nm)	811.6	802.3	803.5	780.2	847.4	852.3
Point #	7	8	9	10	11	Ave (S.D.)
Thickness (nm)	863.4	787.6	815.0	810.9	791.8	815.1 (26.8)

2. 실험 방법

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 장비는 RF 마그네트론 스퍼터링 장치로써 최저 도달 압력은 5×10^{-7} torr이고 증착할 기관의 크기는 4인치까지 가능하며 온도를 조절할 수 있도록 스테인레스 몰딩형 히터가 구비되어 있다.⁹⁾ 또한 사용된 스퍼터 건으로는 6인치 형으로 증착 속도와 박막 균일성을 향상시키기 위하여 하트 형으로 배열된 고밀도 자석을 분당 20회로 편심 회전하도록 제작되었다. 가스의 압력은 정전막 게이지(Capacitance diaphragm gauge, MKS 2014)를 통하여 측정하였고 증착하는 동안 자동압력 조정장치(MKS 651)을 써서 일정하게 유지되었다.

실험에 사용된 타겟은 일본 고순도 화학의 6인치 질화 실리콘 (Si_3N_4 , 99.99%)을 사용하였고 반응 가스로는 고순도 아르곤 (99.998%)과 수소 (99.998%)를 사용하였다. 먼저 프라임급 실리콘 웨이퍼를 1 cm^2 크기로 잘라 아세톤과 무수 에탄올에 담가 5분 간 초음파 세척하고 챔버 내로 장입하였다. 얻어진 박막의 두께는 step profilometer (Kosaka Co., Ltd., ET-5000)로 측정하였고 UV-vis spectrometer (OPTIZEN-2120UV)를 이용하여 반사율을 평가하였다. 또한 미세조직을 FESEM (JEOL Co., Ltd., JSF-6700F)으로 관찰하였고 굴절율과 흡수율을 Spectroscopic ellipsometer(UVISEL ER AGAS, Horiba Jovin Yvon, France)를 이용하여 평가하였다.

Fig. 1은 5 mtorr의 증착 압력, 340W RF 출력으로 아르곤 혹은 아르곤과 수소 혼합가스 분위기 하에서 1분 간격으로 10분까지 증착한 질화 실리콘 박막의 두께를 Step profilometer를 써서 측정한 것이다. 100% 아르곤 가스 및 20% 수소를 혼합한 아르곤 가스 하에서는 증착속도가 각각 10.4, 10.1 nm/min으로 큰 차이가 없었으나 40%를 포함한 수소 혼합가스 하에서는 8.8 nm/min으로 큰 폭으로 감소하였다. 이는 수소 가스의 에칭 효과도 있겠지만 그 보다는 스퍼터링을 일으키는 중 원소인 아르곤 가스 농도의 감소에 기인하였다고 보여진다. 이런 증착 속도는 다른 문헌들에서 보고된 값들보다 2배 이상 빠른 것이며^{4,8)} 이는 개선된 건의 구조에 기인한 것으로 판단된다.

필름의 두께 및 특성의 균일도를 평가하기 위하여 상기 아르곤 가스 분위기에서 80분 간 증착한 4인치 웨이퍼의 11 곳을 임의로 정하여 두께를 평가하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 평균 두께는 815 nm이었고 26.8nm (3.3%)의 표준 편차를 나타내었다. 같은 웨이퍼의 중심으로부터 외각 방향으로 10 mm 간격으로 4곳의 굴절율을 평가한 결과 2.378, 2.385, 2.423, 2.454로 조금씩 증가하는 경향을 나타내었으나 전체적으로 두께와 굴절율 면에서 균일한 특성을 갖는 박막으로 확인되었다.

박막의 증착시간을 6분으로 고정하고 아르곤 100% 분위기 하에서 5 mtorr의 증착 압력, 340 W RF 출력으로 기

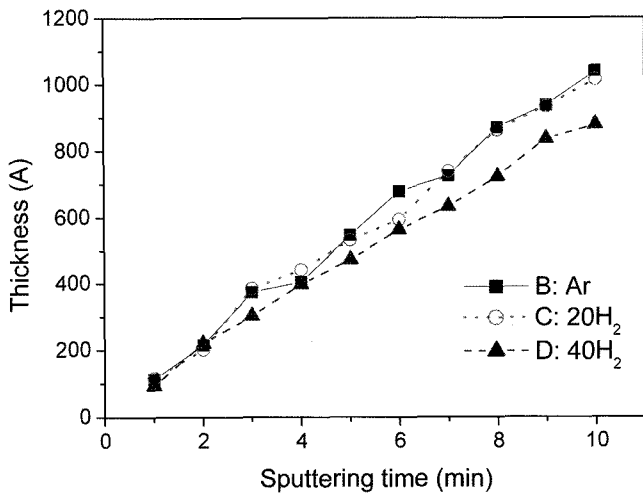


Fig. 1. Thickness variation as a function of deposition time with various sputtering atmosphere.

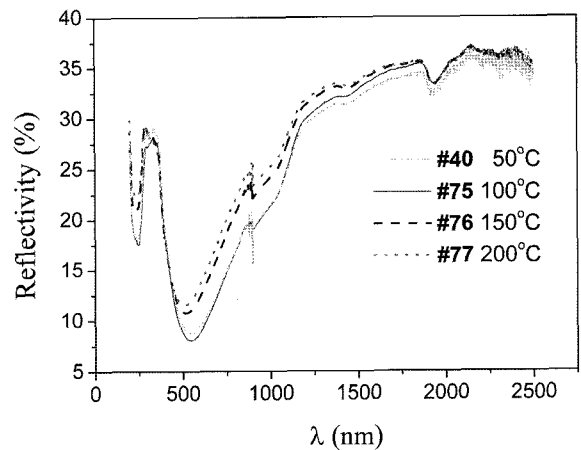


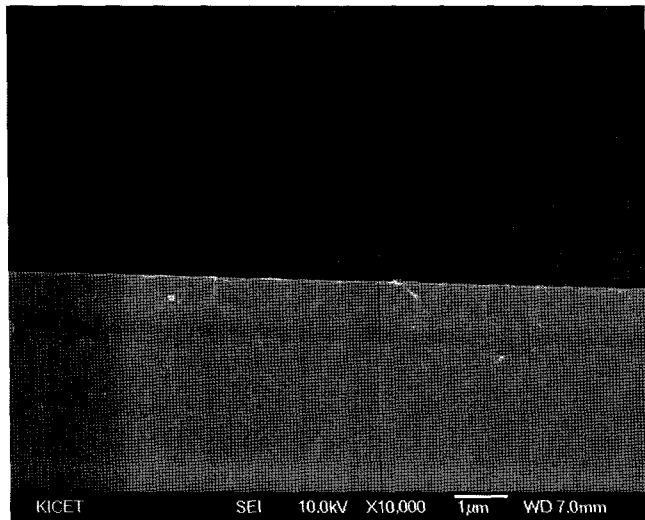
Fig. 2. Reflectivity as a function of wavelength for the SiN films deposited at various deposition temperature for 6 min in 5 mtorr Ar atmosphere.

판의 온도를 50도에서 200도까지 50도 간격으로 변화시키면서 측정된 UV-vis 반사 스펙트럼을 Fig. 2에 표기하였다. 기판을 가열하지 않은 경우에도 플라즈마에 의한 가열 효과로 인하여 샘플 온도는 증착 시간에 따라서 서서히 증가하게 되는데 대략 10분 정도의 스퍼터링 동안에 50도 근처까지 올라가는 것을 확인하였다. 따라서 가열하지 않은 샘플의 온도를 50도로 가정하고 온도를 올려가면서 특성을 비교하였다. Step profilometer로 측정된 샘플의 두께는 각각 67.8, 66.6, 61.7, 59.5 nm로 온도의

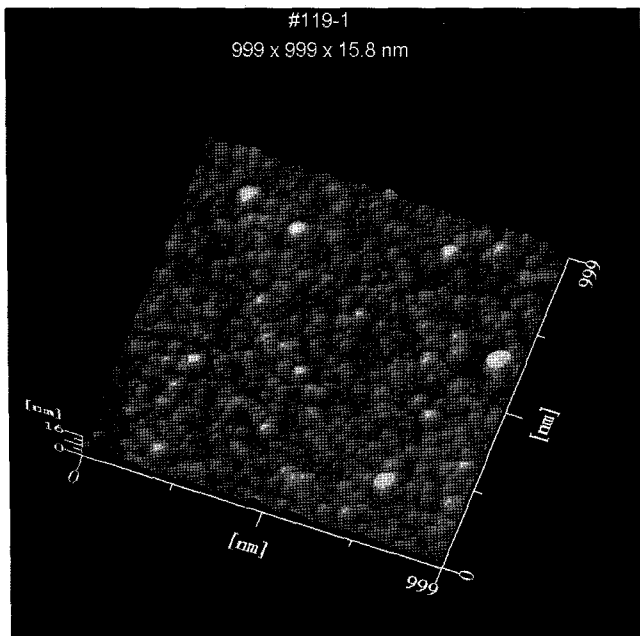
증가와 함께 조금 씩 두께가 감소하였다. 측정된 샘플의 UV-vis 스펙트럼에서 확인할 수 있듯이 600 nm 근처의 파장대에서 최소 반사율을 나타내고 있다. 반사 방지막 두께 근처에서 나타나는 극소 반사율은 샘플마다 조금 씩 차이를 보였는데 50도 샘플과 100도 샘플은 각각 8.5, 7.9%의 낮은 반사율을 나타낸 반면, 150도, 200도 샘플은 10.5, 11.3%의 다소 높은 반사율을 나타내었다.

100도의 기판 온도에서 알곤 분위기로 증착한 시편의 단면을 FESEM과 AFM으로 관찰하여 Fig. 3(a)와 3(b)에 각각 나타내었다. 샘플 표면이 매끈하며 코팅 막이 치밀하고 계면 상태가 고른 것을 확인할 수 있다. 또한 측정된 표면 거칠기(rms)는 1.87 nm로 충분히 작아서 확산 반사(diffuse reflection)에 의한 광 손실은 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

증착 분위기를 알곤과 수소의 혼합가스로 하였을 때의

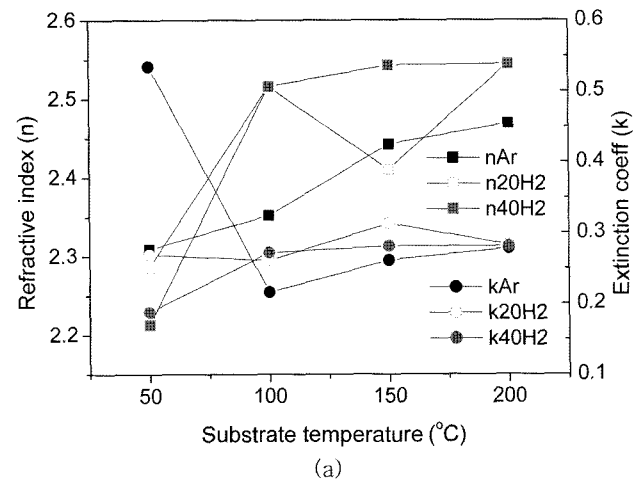


(a)

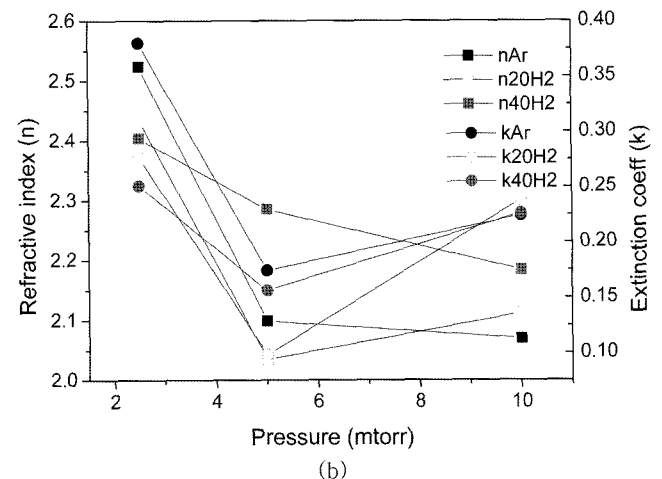


(b)

Fig. 3. FESEM cross-sectional micrograph (a) and atomic force micrograph (b) of the SiN films deposited at 100°C substrate temperature for 6 minutes in 5 mtorr Ar atmosphere.



(a)



(b)

Fig. 4. Refractive indexes and absorption coefficients as a function of substrate temperature (a) and sputtering pressure (b) in the given different sputtering atmosphere with a sputtering condition of 3 min, 5 mtorr for (a) and 3 min, 50°C for (b).

질화 실리콘 박막의 굴절율(n)과 흡광 계수(k)를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 증착 분위기 보다는 증착 온도에 따라 민감하게 변화하는 양상을 나타내었는데 기판 온도의 상승과 함께 굴절율이 증가하는 경향을 나타내었다. 50도에서는 분위기에 따라 2.22에서 2.35사이에서 변화하였으나 150도 이상에서는 2.5 이상으로 증가하였다. 또한 흡광 계수의 경우에는 100도에서 최소 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 증착 압력을 2.5 mtorr에서 5, 10 mtorr로 증가시키면서 측정된 굴절율과 흡광 계수의 변화를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 전체적으로 압력이 증가하면서 굴절율이 감소하는 경향을 나타내었고 흡광 계수의 경우는 5 mtorr에서 저점을 이루는 것으로 확인되었다.

이상적인 반사 방지막의 두께와 굴절율은 방사 방지막 앞뒤의 계면에서 각각 반사되는 반사파가 정확히 소멸 간섭을 일으키도록 다음의 식을 만족해야 한다.⁵⁾

$$nd = \lambda/4 \quad \& \quad n = \sqrt{n_{Si}} \quad (1)$$

여기서 d 는 막의 두께, λ 는 태양광 스펙트럼의 중심 파장인 635 nm이고 n 은 방지막의 굴절율이다. 또한 n_{Si} 는 기판의 굴절율로 3.88의 값을 갖는다. 따라서 반사율을 최소화하기 위한 굴절율과 두께는 각각 1.97과 81 nm이 된다. 한편, 본 실험에서 100°C, Ar 분위기에서 얻어진 굴절율 2.35인 박막의 경우, 이상적인 두께는 67 nm가 되고 이 때의 이론 반사율은 3.06%가 된다.¹⁰⁾ 따라서 5 mtorr의 증착 압력과 100°C의 증착온도에서 굴절율과 흡광 계수 측면에서 가장 이상적인 반사 방지막을 얻을 수 있으며 이는 Fig. 2의 반사율 결과와도 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Si₃N₄를 타겟으로 하여 질화 실리콘 반사 방지막을 실리콘 위에 증착하였다. 굴절율은 2.35, 흡수율은 0.21이고 67 nm 두께로 실리콘 위에 증착하여 7.8% 정도의 최저 반사율을 얻을 수 있었다. 또한 얻어진 SiN 박막은 두께가 4인치 웨이퍼 전체에 걸쳐서 3.2% 이내의 편차를 갖는 균일한 박막으로 굴절율과 흡수율도 일정한 값을 나타내었다. 지금까지 태양전지의 반사방지막으로 질화 실리콘을 PECVD 법을 이용하여 증착하였으나 스퍼터링을

이용할 경우에도 우수한 특성을 지닌 반사방지막을 구성할 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 ‘서울시 산학연 협력사업(과제번호:10556)’으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. A.G. Aberle, "Overview on SiN Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells," *Solar Ener. Mater. & Solar Cells*, **65** 239-48 (2001).
2. T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle, and R. Hezel, "Record Low Surface Recombination Velocities on 1Ω cm P-silicon Using Remote Plasma Silicon Nitride Passivation," *Appl. Phys. Lett.*, **68** [9] 1232-34 (1996).
3. N. Shibata, "Improvement of Solar Cell Performance Using Plasma-Deposited Silicon Nitride Films with Variable Refractive Indices," *J. Jap. Appl. Phys.*, **27** [4] 480-84 (1988).
4. G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, and K. Yoshimura, "Optical Investigation of Silicon Nitride thin Films Deposited by R.F. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **425** 196-202 (2003).
5. B. Kumar, T.B. Pandian, E. Sreekiran, and S. Narayanan, "Benefit of Dual Layer Silicon Nitride Anti-reflection Coating," pp.1-4, Proc. 31st IEEE PVSC, Orlando, USA 2005.
6. S.H. Lee, I. Lee, and J. Yi, "Silicon Nitride Films Prepared by High-density Plasma Chemical Vapor Deposition for Solar Cell Applications," *Surf. Coat. Tech.*, **153** 67-71 (2002).
7. D. Borchert, M. Rinio, R. Tölle, L. Janßen, W.A. Nositschka, and H. Kurz, "Silicon Nitride for Backside Passivation of Multicrystalline Solar Cells," pp.1-4, Proc. 20th EuPVSEC, Barcelona, Spain, 2005.
8. M. Vetter and M. Rojahn, "Properties of Amorphous Si-rich Silicon Nitride Prepared by Rf-magnetron Sputtering," *Mater. Sci. Eng.* **B71** 321-26 (2000).
9. S.G. Kwon, K. Choi, B.-I. Kim, and J.-H. Hwang, "Crystallization Behavior of Amorphous Silicon with Al and Ni(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [4] 230-34 (2006).
10. Please visit an web site, <http://www.ee.byu.edu/photonics/ARcoatings.phtml>, calculate the reflectance and thickness for the film of $n=2.35$ on silicon substrate at 635 nm (λ).