

결정질 실리콘 태양전지를 위한 실리콘 질화막의 특성

박제준*, 김진국**, 송희은***, 강민구***, 강기환***, 이희덕*

*충남대학교 대학원 전자·전파·정보통신공학과(pjj6216@naver.com, hdlee@cnu.ac.kr),
** 충북대학교 대학원 반도체공학과(jinkuk_kim@kier.re.kr)
***한국에너지기술연구원(kmgugd@gmail.com, ghkang@kier.re.kr, hsong@kier.re.kr)

Properties of Silicon Nitride Deposited by RF-PECVD for C-Si solar cell

Park, Je-Jun*, Kim, Jin-Kuk**, Song, Hee-eun***,
Kang, min-gu***, Kang, Gi-Hwan***, Lee, Hi-Deok*

*Dept. of Electronic Engineering, Chungnam National University(pjj6216@naver.com, hdlee@cnu.ac.kr),
**Dept. of Semiconductor Engineering, Chungbuk National University(jinkuk_kim@kier.re.kr)
***Korea Institute of Energy Research(hsong@kier.re.kr, kmgugd@gmail.com, ghkang@kier.re.kr)

Abstract

Silicon nitride($\text{SiN}_x\text{-H}$) deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition(RF-PECVD) is commonly used for anti-reflection coating and passivation in crystalline silicon solar cell fabrication. In this paper, characteristics of the deposited silicon nitride was studied with change of working pressure, deposition temperature, gas ratio of NH_3 and SiH_4 , and RF power during deposition. The deposition rate, refractive index and effective lifetime were analyzed. The (100) p-type silicon wafers with one-side polished, 660-690 μm , and resistivity 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ were used. As a result, when the working pressure increased, the deposition rate of SiN_x was increased while the effective lifetime for the SiN_x -deposited wafer was decreased. The result regarding deposition temperature, gas ratio and RF power changes would be explained in detail below. In this paper, the optimized condition in silicon nitride deposition for silicon solar cell was obtained as 1.0 Torr for the working pressure, 400 $^\circ\text{C}$ for deposition temperature, 500 W for RF power and 0.88 for NH_3/SiH_4 gas ratio. The silicon nitride layer deposited in this condition showed the effective lifetime of >1400 μs and the surface recombination rate of 25 cm/s. The crystalline silicon solar cell fabricated with this SiN_x coating showed 18.1% conversion efficiency.

Keywords : 유효 반송자 수명(effective Carrier lifetime), 반사방지막(Anti-reflection coating), 실리콘 질화막(SiN_x), 태양전지(Silicon solar cell), PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)

1. 서 론

태양전지는 외부로부터 입사된 빛에 의해 전자-전공 쌍이 생성되고 전계에 의해 분리, 수집되어 부하를 연결하면 전기가 발생하는 소자이다. 외부로부터 입사된 빛이 태양전지 표면에서의 반사로 인해 태양전지 내부로 입사되는 광량이 감소하고, 태양전지 제작 시 사용된 실리콘 웨이퍼의 결함(defect)들로 인해 광생성된 전자-전공 쌍을 재결합시켜 태양전지 효율 하락을 초래한다. 이러한 문제점을 보완할 수 있는 실리콘 질화막(SiN_x:H)은 태양전지 산업에서 보편적으로 사용되고 있으며, 결정질 실리콘 태양전지 제작에 있어서 매우 중요한 요소이다.

PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) 장비로 증착된 SiN_x:H은 태양전지 표면에 굴절률과 두께가 최적화된 SiN_x:H을 설계하여 증착함으로써 빛의 간섭 효과를 통한 태양전지 표면 반사를 저감하는 방사 방지와 SiN_x:H 증착 공정 중에 생성된 수소들이 실리콘 웨이퍼에 있는 결함들을 보완하여 전자와 정공의 재결합을 방지함으로써 반송자 수명을 증가시키는 우수한 패시베이션 효과를 수행할 수 있다^{1,2)}.

유효 반송자 수명(Effective carrier lifetime, τ_{eff})의 역수는 식(1)과 같이 시료의 벌크 반송자 수명(Bulk carrier lifetime, τ_{bulk})과 표면 반송자 수명(Surface carrier lifetime, $\tau_{surface}$)의 각각의 역수의 합으로 표현할 수 있다. 이동거리는 시간과 속력의 곱이므로 $\tau_{surface}$ 은 표면 재결합속도(S_{eff})와 웨이퍼의 두께(W)로 나타낼 수 있다. 시료의 τ_{bulk} 이 충분히 높은 값을 가진다고 가정하면, 식(2)에 의해서 τ_{eff} 은 SiN_x:H의 패시베이션 특성에 영향을 미치는 S_{eff} 를 의미한다³⁾.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{2\tau_{surface}} \quad \text{식(1)}$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad \text{식(2)}$$

W. Soppe 등은 SiN_x:H의 좋은 표면 패시베이션 조건으로 30 cm/s 이하의 표면 재결합 속도(S_{eff})를 제시하고 있다⁴⁾. 또한 J. Schmidt 등은 실란(SiH₄), 암모니아(NH₃)와 질소(N₂) 혼합 가스를 사용하여 SiN_x:H의 표면 재결합 속도(S_{eff})가 10 cm/s보다 작은 우수한 표면 패시베이션 효과를 보고하였다⁵⁾.

본 연구에서는 공정 압력, 증착 온도, RF(radio frequency) power, NH₃와 SiH₄의 가스비를 변경하여 태양전지 적용을 위한 광학적 특성과 패시베이션 효과를 가진 SiN_x:H의 특성에 대하여 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 공정 압력 변화에 따른 SiN_x:H의 특성

실험에 사용된 시료는 단면이 polishing된 두께 660-690 μ m, 비저항 1-10 Ω ·cm인 6인치 크기의 (100) p형 실리콘 웨이퍼이다. 웨이퍼는 30초간 10%의 HF 용액에서 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거한 후 13.56 MHz의 플라즈마 주파수를 사용하는 PECVD 시스템을 이용하여 SiN_x:H을 증착하였다.

SiN_x:H의 공정 압력 변화에 따른 증착 조건은 Table. 1의 (1)에 나타냈듯이, 증착 온도, RF Power를 400 °C, 500 W로 설정하고 공정 가스인 SiH₄, NH₃, N₂의 가스량을 각각 80 sccm, 100 sccm, 2000 sccm으로 고정시킨 상태에서 공정 압력을 1.0 Torr에서 1.6 Torr까지 0.2 Torr 단위로 변화시켰다. 증착 후 SiN_x:H의 증착률, 굴절률, 유효 반송자 수명의 변화를 측정하였다.

2.2 증착 온도 변화에 따른 SiN_x:H의 특성

SiN_x:H의 증착 온도 변화에 따른 실험 조건은 Table. 1의 (2)에 나타난 것과 같이, 공

정 압력은 1.0 Torr, RF Power는 500 W, SiH₄, NH₃, N₂의 가스량은 각각 80 sccm, 100 sccm, 2000 sccm으로 고정시키고 증착 온도를 250 °C에서 400 °C까지 50 °C씩 증가시켰다.

2.3 RF power 변화에 따른 SiN_x:H의 특성

SiN_x:H 증착시 RF power 변화에 따른 실험 조건은 Table. 1의 (3)처럼, 공정 압력, 증착 온도를 1.0 Torr, 400 °C 로, 공정 가스인 SiH₄, NH₃, N₂의 가스량을 각각 80 sccm, 100 sccm, 2000 sccm으로 고정시킨 상태에서 RF power 를 300 W에서 600 W까지 100 W씩 변화시켰다.

Table. 1 SiN_x:H deposition study as experimental variables :(1) working pressure, (2) deposition temperature, (3) RF power.

	(1) Working pressure	(2) Deposition temperature	(3) RF Power
Working pressure (Torr)	1.0 ~ 1.6	1.0	1.0
Deposition temperature (°C)	400	250 ~ 400	400
RF power (W)	500	500	300 ~ 600
Gas flow (sccm)	SiH ₄	80	
	NH ₃	100	
	N ₂	2000	

2.4 가스비 변화에 따른 SiN_x:H의 특성

공정 압력, 증착 온도, RF power는 1.0 Torr, 400 °C, 500 W로 설정하고 공정 가스인 SiH₄, N₂의 가스량을 80 sccm, 2000 sccm으로 유지한 채 NH₃의 가스량만을 55, 70, 100, 130, 500 sccm으로 증가시켰다. (Table. 2) 증착 온도, 공정 압력, RF power, 공정 가스비에 따른 SiN_x:H의 굴절률과 두께는 분광 분석용 엘립소미터 (Spectroscopic ellipsometer)인 J.A.Woollam Co.,Inc.의 V-VASE로 측정하였고 표면 재결합 속도(Surface recombination velocity)를 얻기

위한 유효 반응자 수명(Effective lifetime)은 QSSPC (Quasi-steady-state photoconductance) 방식인 Sinton instruments의 WCT-120으로 도출하였다. 또한 가스비에 따른 SiN_x:H 내의 수소 결합 구조는 Shimadzu의 퓨리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy)인 IR prestige-21에 의해서 분석되었고 그에 따른 수소함유량을 계산하였다.

Table. 2 SiN_x:H deposition with gas flow rate change of NH₃ and SiH₄.

Working pressure(Torr)			1.0
Deposition temperature(°C)			400
RF power (W)			500
gas flow			
SiH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)	Ratio (NH ₃ /SiH ₄)	
80	55	0.69	
	70	0.88	
	100	1.25	
	130	1.63	
	500	6.25	

3. 실험결과 및 고찰

SiN_x:H의 성장 속도의 제한 요인은 여기된 (excited) 실리콘과 질소 원자들을 제공할 수 있는 SiH₄과 NH₃의 분자량에 영향을 받는다고 보고되었다⁶⁾. 따라서 압력이 낮다는 것은 챔버 내에 존재하는 기체 분자들의 양이 적다는 것을 의미하므로 SiN_x:H의 증착을 위해 반응할 수 있는 기체의 양이 부족하여 공정 압력이 낮을수록 증착률이 감소한 것으로 여겨진다. 이는 S. J Chang 그룹의 연구와 비슷

한 경향을 가진다³⁾.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 공정 압력의 변화에 따른 SiN_x:H의 증착률, 굴절률, 유효 반송자 수명(τ_{eff})의 변화는 공정 압력을 1.0에서 1.6 Torr까지 변화시킬 때 증착률은 1.23 nm/s에서 1.82 nm/s로 증가하고, 굴절률은 2.1에서 크게 변하지 않았다. 유효 반송자 수명(τ_{eff})은 소수 반송자 밀도(minority carrier density, MCD)가 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 로 주어졌을 때 1.0 Torr에서 1340 μs 가 측정되었고, 1.6 Torr에서 350 μs 로 감소하였다. 분광 분석용 엘립소미터 장비로 측정된 증착률과 굴절률에 대한 오차율은 0.1%이내였고 유효 반송자 수명은 5% 범위였다.

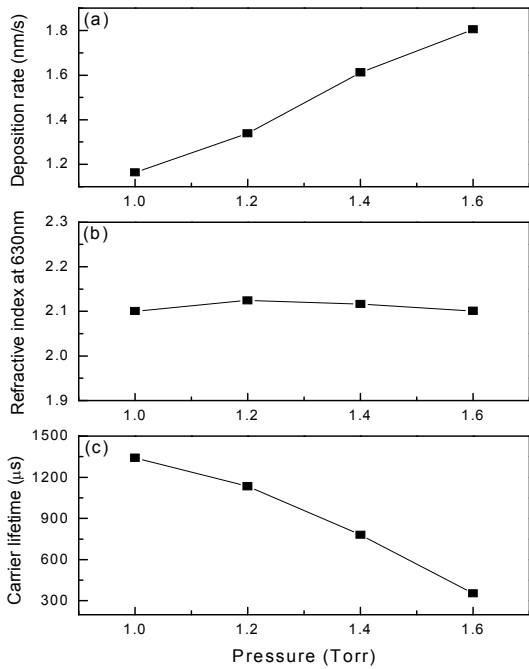


Fig. 1 Characteristics for SiN_x:H layer as a function of working pressure : (a) deposition rate, (b) refractive index, (c) effective carrier lifetime.

SiN_x:H 증착 공정에서 시료에 흡착된 가스 입자들은 서로 간의 확산을 통해 만나 핵(nucleus)을 형성하고, 형성된 핵이 임계핵

(critical nucleus)보다 클 경우에 자유에너지가 감소하여 아일랜드(Island) 구조를 갖추며

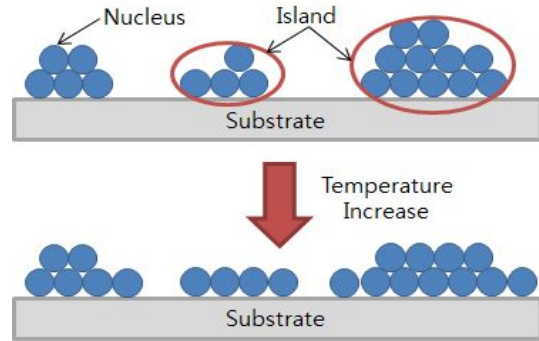


Fig. 2 Island growth on substrate surface as temperature increase.

서서히 성장한다. Fig. 2는 온도 증가에 따른 시료 표면에서의 아일랜드 성장을 모식화한 것이다. 아일랜드 구조의 형성은 기판 표면에 도달한 입자가 시료를 기준으로 수직의 형태로 쌓여 핵을 형성하기보다는 확산에 의해서 넓게 퍼지는 형태로 나타난다. 확산은 시료의 표면 온도에 비례하므로 시료 온도가 높을수록 SiN_x:H의 증착률은 감소하게 된다⁷⁾. Fig. 3은 이러한 시료 표면의 온도에 따라서 변화된 파라미터들을 나타내었다. 증착 온도가 250 °C에서 400 °C로 증가하는 동안 증착률은 1.51 nm/s에서 1.24 nm/s로 감소하였고, 굴절률의 경우 1.98에서 2.09로 상승하였다. 또한 시료의 온도가 높을수록 아일랜드의 형성이 수직보단 수평방향으로 진행되므로 생성되는 SiN_x:H이 온도가 낮은 경우에 비해 좀 더 조밀한(dense) 막을 형성하게 되어 SiN_x:H 증착 시에 dangling bond들을 보완하는 수소(H)의 외부 방출을 감소시켜 τ_{eff} 의 향상을 가져왔다고 여겨진다. 그 결과로 MCD가 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 일 때의 τ_{eff} 은 20 μs 에서 1400 μs 로 증가되었다.

Fig. 4는 RF Power가 300 W에서 600 W까지 변할 때 SiN_x:H의 증착률, 굴절률, 유효 반

송자 수명(τ_{eff})을 나타냈다. RF power가 300 W에서 600 W로 증가하는 동안 증착률은 1.12 nm/s에서 1.33 nm/s로 증가하였는데

nm/s에서 1.13 nm/s로 감소하였다. 가스비의 상승은 NH_3 가스의 증가를 의미하며 이 때 $SiN_x:H$ 증착시 NH_3 의 해리 확률이 더 높아지기

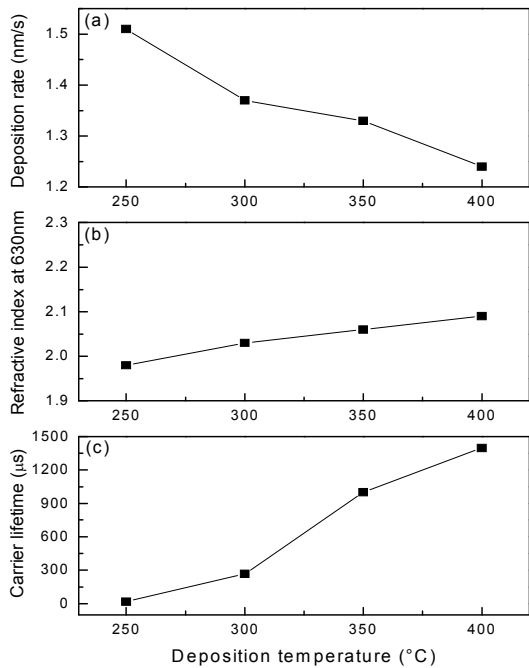


Fig. 3 Characteristics for $SiN_x:H$ layer as a function of deposition temperature (a) deposition rate, (b) refractive index, (c) effective carrier lifetime.

이는 RF power가 증가할수록 이온화되는 가스의 양이 많아지기 때문에 반응이 활발하게 이루어져 증착률이 증가했다고 생각된다. 굴절률의 경우는 큰 변화가 관찰되지 않았다. MCD가 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 으로 주어졌을 때 τ_{eff} 는 1140 μs 에서 1370 μs 로 증가를 보이다가 600 W에서 980 μs 로 감소하였는데 600 W로 공정을 진행 할 때 챔버 내부에서 arcing 현상이 발생한 점으로 미루어 사용된 공정 가스 양에 비해 RF power가 높아 플라즈마에 의한 충격으로 시료의 τ_{eff} 이 감소했다고 여겨진다.

Fig. 5에서 $SiN_x:H$ 의 굴절률은 가스비 (NH_3/SiH_4)가 0.69일 때 2.29에서 가스비 6.25일 때 1.91로 감소하고 증착률 또한 1.47

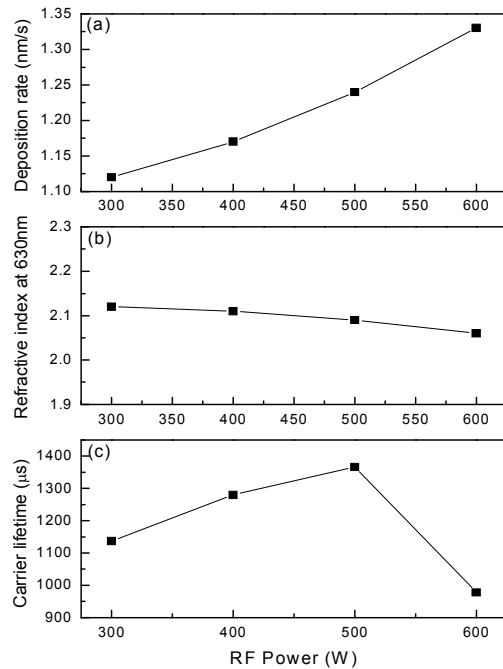


Fig. 4 Characteristics for $SiN_x:H$ layer as a function of RF power (a) deposition rate, (b) refractive index, (c) effective carrier lifetime.

때문에 N-H 결합 밀도가 상승한다. 이는 Fig. 7의 가스비에 따른 수소 결합 밀도에서 가스비의 증가와 함께 $SiN_x:H$ 내의 N-H 결합 밀도가 상승하고 상대적으로 Si-H 결합 밀도는 감소하는 결과와 일치한다. 굴절률은 이러한 결합 밀도의 영향에 의해서 N-H 결합 밀도가 높은 N-rich에서 낮은 굴절률 값을 갖는다.^{8,9)} 가스비는 굴절률을 2.3에서 1.9까지 0.1 단위로 감소시키기 위한 조건을 사용하였고 1.9의 굴절률에서 가장 낮고 2.2의 굴절률에서 가장 높은 τ_{eff} 를 얻었다.

Fig. 6은 각각의 굴절률에 따른 FTIR 투과율 스펙트럼들을 나타낸다. 측정된 주요 stretching 모드는 830-850 cm^{-1} 에서의 Si-N 결합, 2170 cm^{-1}

에서의 Si-H 결합, 3340 cm^{-1} 에서의 N-H 결합이다¹⁰⁾. 수소의 함량은 2170 cm^{-1} 영역의 Si-H와 3340 cm^{-1} 영역의 N-H의 최고점으로부터

송자 수명(τ_{eff})을 분석하였다.

공정 압력이 1.0 Torr에서 1.6 Torr까지 0.2

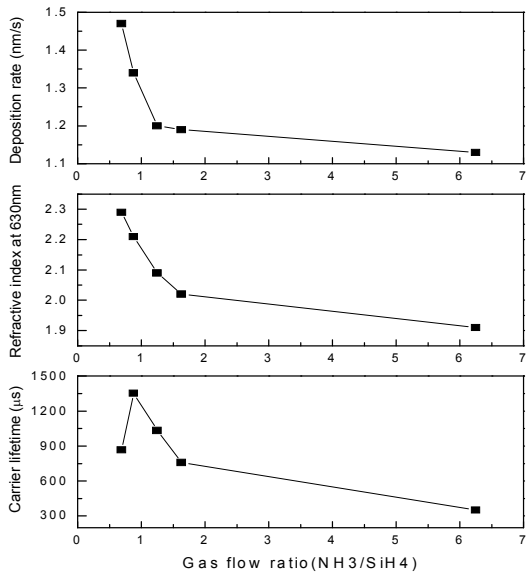


Fig. 5 Characteristics for SiNx:H layer as a function of NH3 gas flow rates. SiH4 flow was fixed. (a) deposition rate, (b) refractive index, (c) effective carrier lifetime.

계산되었다. 그 결과 가스비가 증가함에 따라 Si-H 결합 밀도는 $1.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $3.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 로 감소하였고, N-H 결합 밀도는 $2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $1.18 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 로 증가했음을 알 수 있다. (Fig. 7)

Fig. 8은 실리콘 질화막이 적용된 결정질 실리콘 태양전지의 전기적 특성을 보여준다. 태양전지의 동작 파라미터인 개방전압, 단락 전류, 곡선인자와 변환 효율은 각각 0.635 V, 8.63 A, 79.4%, 18.1%였다.

4. 결 론

결정질 실리콘 태양전지 제작에 적용할 실리콘 질화막(SiNx:H)의 공정 파라미터들을 변경하여 그에 따른 증착률, 굴절률, 유효 반

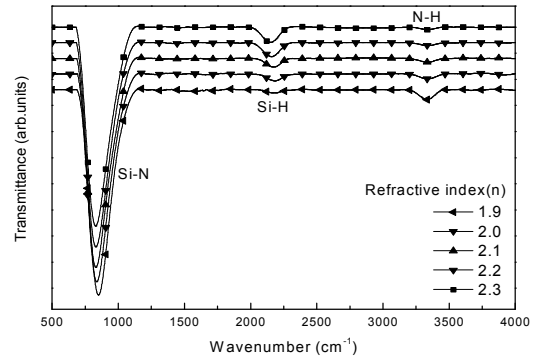


Fig. 6 FT-IR transmission spectra for SiNx:H film with various refractive indices.

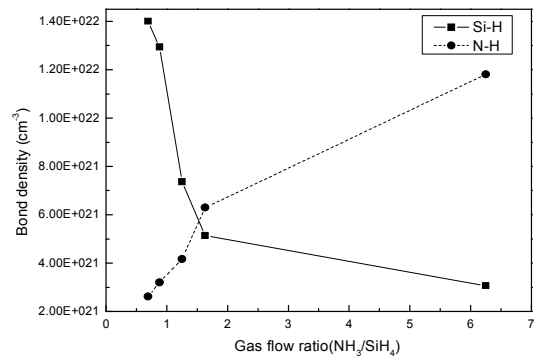


Fig. 7 N-H and Si-H bond density in the SiNx:H as a function of the NH₃/SiH₄ ratio.

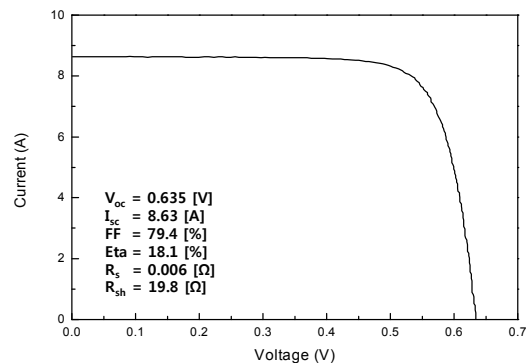


Fig. 8 Illuminated current-voltage(I-V) characteristics of crystalline silicon solar cell fabricated using optimized SiNx:H film.

Torr씩 증가할 때 SiN_x:H의 증착률은 상승하였고 τ_{eff} 은 감소하였다. 또한 증착 온도가 250 °C에서 400 °C까지 증가할수록 증착률은 감소하고 굴절률과 τ_{eff} 은 증가하였다. RF power가 500 W 일 때 τ_{eff} 이 상대적으로 높게 나타났고 그 이상의 출력에서 공정을 진행하면 τ_{eff} 이 감소하였으며, 증착률의 경우 RF power가 상승할수록 증가하는 경향을 보였다. NH₃의 가스량을 조절하여 굴절률을 2.3에서 1.9까지 0.1 단위로 변화되는 가스비 조건을 맞춰 가스비가 증가할수록(굴절률이 감소할수록) 증착률과 굴절률 모두 감소함을 확인하였다. 가스비(NH₃/SiH₄) 0.88 일 때, 즉 굴절률 2.2에서 MCD가 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 가 주어졌을 때 1300 μs 이상의 가장 높은 유효 반송자 수명을 얻었으며, 이 때의 표면 재결합 속도(S_{eff})는 약 25 cm/s였다.

본 실험에서는 공정 파라미터의 변경을 통한 결정질 실리콘 태양전지에 적용이 가능한 최적화된 SiN_x:H의 특성을 분석하였고 향후 실험 데이터를 바탕으로 굴절률이 서로 다른 SiN_x:H을 이층 구조로 증착하여 실리콘 웨이퍼 표면에서의 패시베이션 특성 향상과 평균 반사도 저감을 통한 태양전지 효율 향상에 기여할 수 있는 연구를 수행할 예정이다.

References

1. L. Cai, A. Rohatgi, S. Han, G. May, Investigation of the properties of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and its effect on silicon surface passivation, J. Appl. Phys., Vol. 83, No 11, 1998.
2. H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, G. Agostinelli, F. Duerinckx, G. Beaucarne, Requirements of PECVD SiN_x:H layers for bulk passivation of mc-Si, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, pp.3244-3250, 2006.
3. A. Cuevas, D. Macdonald, Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers, Solar Energy 76, pp.255-262, 2004.
4. W. Soppe, H. Rieffe, A. Weeber, Bulk and Surface Passivation of Silicon Solar Cells Accomplished by Silicon Nitride Deposited on Industrial Scale by Microwave PECVD, Progress in photovoltaics : research and applications, pp.551-569, 2005.
5. J. Schmidt, M. Kerr, Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65, pp.585-591, 2001.
6. M.C. Wei, S.J. Chang, C.Y. Tsia, C.H. Liu, S.C. Chen, SiN_x deposited by in-line PECVD for multi-crystalline silicon solar cells, Solar Energy 80, pp.215-219, 2006.
7. M. Ohring, Materials science of thin films, Academic Press, pp.357-415, 2001.
8. A. El Amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, A. Lefgoum, Silicon nitride film for solar cells, Renewable Energy 33, pp.2289-2293, 2008.
9. J. Yoo, J. So, G. Yu, J. Yi, Study on hydrogenated silicon nitride for application of high efficiency crystalline silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95, pp.7-10, 2011.
10. G. Santana, A. Morales-Acevedo, Optimization of PECVD SiN:H films for silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 60, pp.135-142, 2000.