

태양전지 응용을 위한 DLC(Diamond-like Carbon) 반사방지막의 특성 분석

최원석<sup>1,2</sup>, 전영숙<sup>1,2</sup>, 김경해<sup>1</sup>, 이준신<sup>1</sup>, 허진희<sup>1</sup>, 정일섭<sup>1</sup>, 홍병유<sup>1,2</sup>

1. 성균관대학교 정보통신공학부

2. 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

Diamond-like Carbon Protective Anti-reflection Coating for Solar Cell Application

Won Seok Choi<sup>1,2</sup>, Youngsook Jeon<sup>1,2</sup>, Kyunghae Kim<sup>1</sup>, Junsin Yi<sup>1</sup>, Jinhee Heo<sup>1</sup>, Ilseub Chung<sup>1</sup> and Byungyou Hong<sup>1,2</sup>

1. School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University

2. Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University

**Abstract** - Diamond-like carbon (DLC) films were prepared with RF-PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) method on corning glass and silicon substrates using methane (CH<sub>4</sub>) and hydrogen (H<sub>2</sub>) gases. We examined the effects of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> ratios on tribological and optical properties of the DLC films. The structure and surface morphology of the films were examined using Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The hardness of the DLC film was measured with nano-indenter. The optical properties of DLC thin film were investigated by UV/VIS spectrometer and ellipsometry. And also, solar cells were fabricated using DLC as antireflection coating before and after coating DLC on silicon substrate and compared the efficiency.

RF 파워 150 W에서 10분간 전처리 하였다. 이후 메탄(CH<sub>4</sub>)과 수소(H<sub>2</sub>) 가스를 반응 챔버에 넣어 상온에서 수소 전처리 조건과 동일한 조건하에 4분간 DLC 박막을 합성하였다. 박막 증착 시 변수로 메탄과 수소의 비율 사용하였으며 수소 가스량은 80 sccm으로 고정시키고 메탄 가스량을 10, 15, 20, 25, 30 sccm으로 변화시켰다. 증착된 DLC 박막의 두께는  $\alpha$ -step(Tencor Alpha-Step 500)과 ellipsometer(MF-1000, Nano-view)를 사용하여 측정하였고, 박막의 표면 상태는 AFM(Seiko SPA-400)과 SEM(HITACHI S-3500H)을 사용하였다. DLC 박막의 구조적 분석을 위하여 라만 분광기(Jobin-Yvon T64000)를 사용하였고, nano-indenter(Nano-indenter II, MTS)를 사용하여 박막의 강도를 측정하였다. DLC 박막의 광학적 특성은 UV-Visible 분광기와 ellipsometer를 사용하였다.

1. 서 론

다이아몬드 상 카본 박막(Diamond-like Carbon)은 높은 강도와 전기 절연성, 가시광선의 투과성, 화학적 안정성 등으로 많은 분야에 응용되어지고 있다[1,2]. DLC 박막은 넓은 광학적 밴드갭을 가지고 있으며, 밴드갭이나 굴절률 같은 여러 가지 광학적 특성들이 성장 조건을 통하여 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지므로써 IR 윈도우의 보호창이나 태양전지의 반사방지막 등에 응용될 수 있다[3,4]. DLC 박막의 합성 방법으로는 스퍼터링법[5], 펄스 레이저 증착법[6], 플라즈마 화학기상 증착법[2,7] 등 여러 가지 방법이 있다. 이 중 radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) 방법이 DLC 박막의 합성에 많이 사용되고 있는데, 이는 플라즈마 처리가 상대적으로 저렴하고 간단하며 저온 증착이 가능하고 대면적 증착이 용이하다는 특징을 가지기 때문이다[8].

DLC 박막은 박막 내부에 수소를 포함하고 있으며 (a C:H), 이러한 dangling bond에 채워진 수소원자들이 DLC 박막의 여러 특성들을 향상시킨다. 또한 DLC 박막의 광학적 밴드갭을 조절함으로써 DLC 박막의 특성에 중요한 변수인 수소 함유량을 조절한다.

본 연구에서는 RF 플라즈마 화학기상 증착법(RF-PECVD)을 사용하여 DLC 박막을 합성하였다. 수소 플라즈마를 사용하여 기판을 전처리 한 뒤 메탄과 수소 가스의 비율 변수로 사용하여 DLC 박막의 광학적, 기계적 특성을 관찰하였다. 실험을 통하여 최적화된 조건하에 DLC 박막을 태양전지의 반사방지막으로 사용하여 태양전지 효율을 측정하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

DLC 박막은 13.56 MHz RF-PECVD법으로 p-type(100) 실리콘 기판과 코닝 글라스 기판위에 증착하였다. 기판은 일반적인 RCA 크리닝법을 사용하였고 증비된 기판들은 챔버에 넣어 진공이 안정화 된 후 기판 표면의 이물질 제거와 활성화를 위해 수소 플라즈마를 사용하여 1 Torr,

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 의 AFM 분석결과이며, 그림상의 (a), (b), (c)는 각각 메탄양 10, 20, 30 sccm일 때의 AFM 이미지이다. 본 실험을 통해서 모든 조건에서 매우 부드러운 표면의 DLC 박막을 얻을 수 있었으며(RMS roughness < 0.4 nm), Peak to valley와 RMS roughness 값이 메탄양이 증가함에 따라 작아지다가 20 sccm 이후 다시 거칠기가 증가함을 알 수 있으며, 메탄양 30 sccm인 경우 곳곳에 몇 개의 탄소파티클이 형성된 것을 볼 수 있으며, 이것이 박막의 거칠기를 증가시킴을 알 수 있다. 또한, 20 sccm의 메탄양에서 최소의 거칠기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

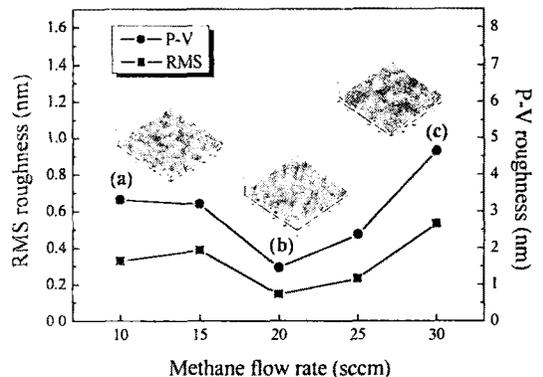


그림 1. 메탄양 변화에 따른 DLC 박막의 표면 거칠기와 AFM 이미지. (a) 메탄양 10 sccm, (b) 메탄양 20 sccm, (c) 메탄양 30 sccm.

그림 2는 메탄과 수소 비에 따른 박막의 강도를 보여주고 있다. DLC 박막의 강도는 14.5에서 16.5 사이의 값을 가지고, 메탄의 양이 증가할수록 박막의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 메탄양이 증가함에 따라 박막 내부에 탄소 함량이 증가하여 박막의 강도가 높아진다는 것을 의미한다.

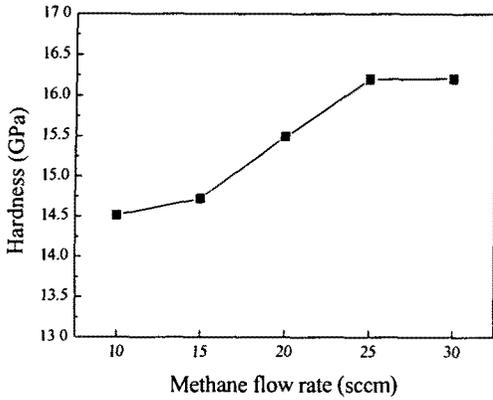
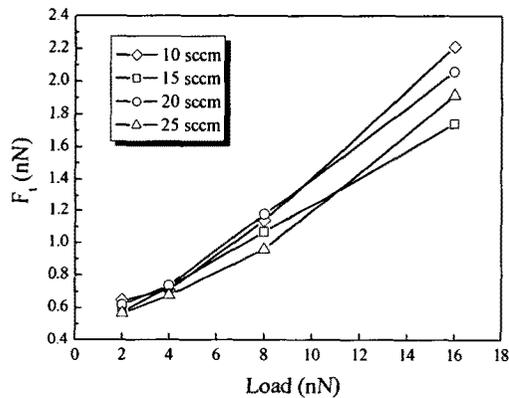
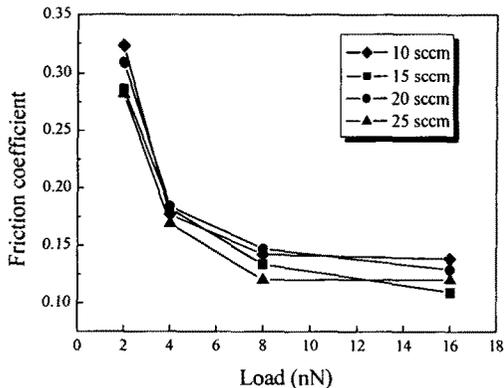


그림 2. 메탄양 변화에 따른 DLC 박막의 강도.

그림 3은 AFM의 FFM 모드에서 분석한 DLC 박막의 마찰특성을 보여주고 있다. 분석시 2, 4, 8, 16 nN의 힘을 인가하였다. 그림 3의 (a)의 마찰력(friction force)은 FFM 분석을 통하여 측정된 FFM수치를 식(1)의 FFM항에 대입하여 구할 수 있었으며, 이 마찰력의 기울기가 박막의 마찰계수(friction coefficient)이다.



(a)



(b)

그림 3. AFM의 FFM 모드로 분석한 DLC 박막의 마찰 특성. (a) DLC 박막의 마찰력, (b) DLC 박막의 마찰계수.

$$F_f = \frac{0.4 \times \left(\frac{d}{L}\right) \times C_t \times FFM(mV)}{S_{df}} \dots\dots\dots \text{식(1)}$$

여기에서, d는 cantilevers의 두께, L은 cantilevers 팔길 이, C<sub>t</sub>는 483.3 N/m, S<sub>df</sub>는 40 mV/nm 이다.

그림 3의 (b)는 그림 3의 (a) 마찰력의 기울기를 통하여 구한 박막의 마찰계수를 보여주고 있다. 20 sccm의 메탄 양에서 0.13의 마찰계수를 가짐을 알 수 있다.

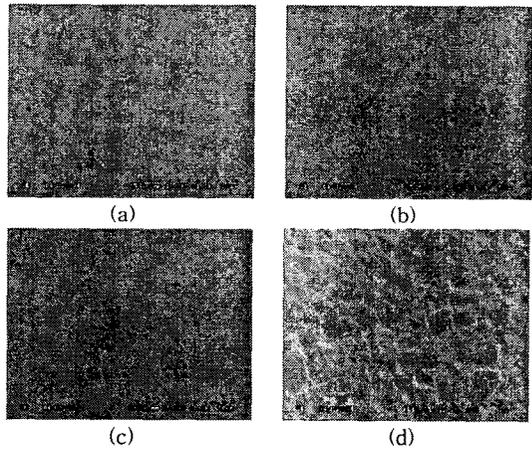


그림 4. 800°C N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리 후 DLC 박막표면의 SEM 이미지, (a) 메탄양 10 sccm, (b) 메탄양 15 sccm, (c) 메탄양 20 sccm, (d) 메탄양 25 sccm.

그림 4는 800°C N<sub>2</sub> 분위기에서 RTA 열처리한 DLC 박막표면의 SEM 이미지이다. 열처리 이후 메탄양이 25 sccm이상에서는 박막이 벗겨지거나 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 메탄양이 증가함에 따라 박막과 기판 사이에 높아진 스트레스로 인하여 접착력이 떨어지는 현상을 보이는 것으로 사료된다.

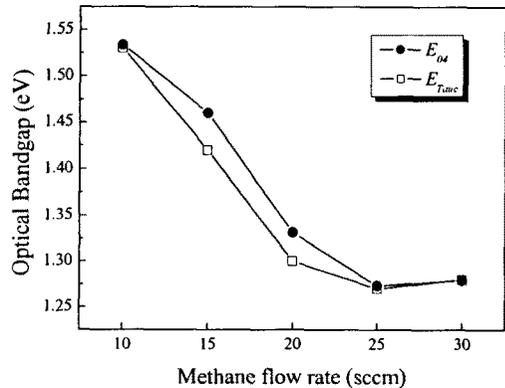


그림 5. 메탄 가스량 변화에 따른 DLC 박막의 광학적 밴드갭(E<sub>Tauc</sub> and E<sub>04</sub>).

그림 5는 메탄과 수소 비에 따른 DLC 박막의 광학적 밴드갭을 보여준다. Tauc 밴드갭 E<sub>Tauc</sub>와 E<sub>04</sub> 밴드갭(흡수계수가 α=10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>인 에너지)이 메탄양이 증가함에 따라 감소한다. 이러한 결과는 박막 내부에 수소의 양이 감소함에 따라 밴드갭이 작아진다는 것을 의미하며[9,10] 이것은 강도 결과에서와 마찬가지로 메탄 대 수소의 비

가 높아짐에 따라 박막 내부의 수소의 양이 증가하며 광학적 밴드갭이 감소함을 의미한다.

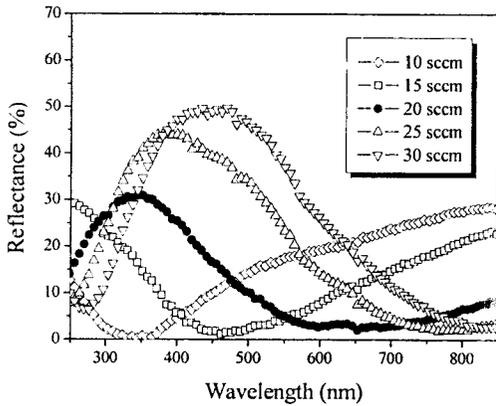


그림 6. 메탄 대 수소 가스비에 따른 DLC 박막의 반사도.

그림 6은 메탄 대 수소 비에 따른 DLC 박막의 UV-Visible 분광기를 사용하여 측정된 파장에 따른 반사도를 나타낸다. 600 nm의 파장 대에서의 반사도 값이 메탄량이 10, 15, 20, 25, 30일 때 각각 19.6, 7.9, 2.9, 14.4, 25.7%의 값을 가지며, 메탄량이 20 sccm인 경우 가장 작은 반사도를 확인할 수 있다.

그림 7은 본 실험에서 태양전지의 반사방지막으로 사용한 DLC 박막의 Raman 스펙트럼이다. 사용된 DLC 박막은 메탄 20 sccm, 수소 80 sccm 분위기에서 4분간 합성하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 파장 1550  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 G 피크를 가지며, 파장 1350  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 D 피크를 가지는 전형적인 DLC 박막의 Raman 스펙트럼을 확인할 수 있다.

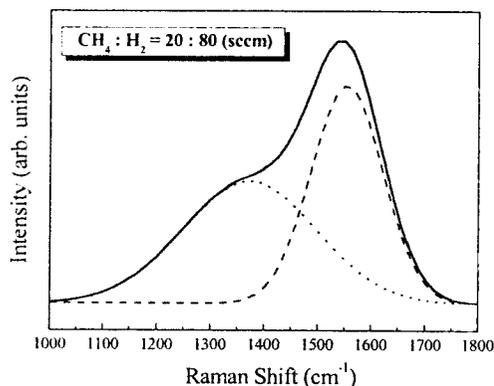


그림 7.  $\text{CH}_4:\text{H}_2=20:80$  (sccm)의 조건하에 합성한 DLC 박막의 Raman 스펙트럼.

그림 8은 태양전지의 I-V 특성을 나타내고 있다. 그림에서 선선은 태양전지에 DLC 반사방지막을 사용한 경우이며 점선은 사용하지 않은 경우이다. 그림을 통해서 알 수 있듯이 단락 전류 값( $I_{sc}$ )은 3.07 A에서 3.2 A로 증가하였고 태양전지 효율은 9.72%에서 11.76%로 향상되었다. 이 결과를 통하여 DLC 박막의 태양전지 반사방지막으로 사용가능성을 확인할 수 있다.

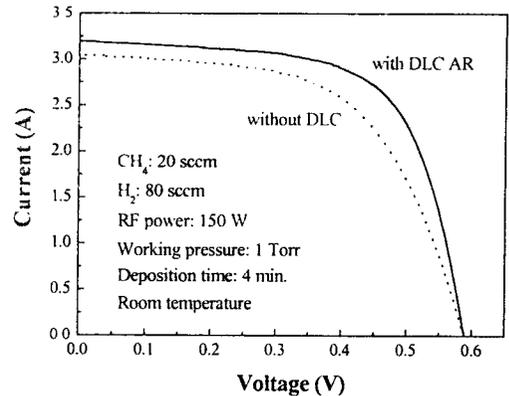


그림 8. 태양전지의 I-V 특성곡선.

### 3. 결 론

본 논문에서는 DLC 박막이 태양전지 반사방지막으로의 사용가능성을 알아보았다. PECVD를 사용하여 메탄과 수소 비에 따른 DLC 박막의 광학적, 기계적 특성의 변화를 알아보았다. 박막의 트라이볼로지 특성은 AFM과 nano-indenter를 사용하여 분석하였으며, 메탄의 양이 증가함에 따라 박막은 거칠어지고 강도는 커짐을 확인할 수 있었다. 광학적 밴드갭( $E_{Tauc}$ ,  $E_{04}$ )은 메탄량이 증가할수록 감소하였으며, DLC 박막의 반사도는 메탄량이 증가할수록 향상되었고 메탄량이 20 sccm일 때 최적 조건을 가지는 것을 확인하였다. 태양전지의 효율은 DLC 반사방지막을 사용함으로써 9.72%에서 11.76%로 향상됨을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국 과학재단 우수연구센터 사업(센터번호: R-11-2000-086 000 0)지원으로 수행되었습니다.

### [참 고 문 헌]

- [1] A.Grill, Thin Solid Films vol.355, p.189, 1999.
- [2] J. I. Suzuki and S. Okada, Jap. J. Appl. Phys. vol.34, p.L1218, 1995.
- [3] M.J. Mirtich, D. Nir, D. Swec, B. Banks, J. Vac. Sci. Technol. A vol.4 p.2680, 1986.
- [4] T.J. Moravec, J.C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. vol.20, p.338, 1982.
- [5] N. Savvides, J. Appl. Phys. vol.59, p.4133, 1986.
- [6] Y.F. Lu, S.M. Huang, C.H.A. Huan, X.F. Luo, Appl. Phys. A vol.68, p.647, 1999.
- [7] M.A. Tamor, C.H. Wu, R.O. Carter, N.E. Lindsay, Appl. Phys. Lett. vol.55 p.1388, 1989.
- [8] J. W. Chung, C. S. Lee, D. H. Ko, J. H. Han, K. Y. Eun, K. R. Lee, Diam. Relat. Mater. vol.10, p.2069, 2001.
- [9] J.C. Angus, C.C. Hayman, Science vol.241, p.913, 1988.
- [10] B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, Appl. Phys. Lett. vol.42, p.636, 1983.