

결정질 실리콘 태양전지를 위한 고주파 PECVD SiNx막 연구

김정환 · 노시철 · 최정호 · 정종대 · 서화일[†]

[†]한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학과

A Study on Silicon Nitride Films by high frequency PECVD for Crystalline Silicon Solar Cells

Jeong-Hwan Kim, Si-Cheol Roh, Jeong-Ho Choi, Jong-Dae Jung, and Hwa-Il Seo[†]

[†]Dept. of Electrical & Electronic & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

SiNx films have been widely used as anti-reflection coatings and passivation for crystalline silicon solar cells. In this study, the SiNx films were deposited by using high frequency (13.56MHz) PECVD and optical & passivation properties were investigated. The RF power was changed in a certain range for the film deposition. Then, the refractive index, etch rate, minority carrier lifetime and cell efficiency were measured to study the properties of the film respectively. The optimal deposition conditions for application to crystalline silicon solar cells were proposed as results of the study. Finally, the best cell efficiency of 16.98% was obtained from the solar cell with the SiNx films deposited by RF power of 550W.

Key Words : High frequency PECVD, SiNx, Refractive index, Etch rate, Minority carrier lifetime

1. 서 론

고유가 지속과 지구온난화로 인한 이상기후가 심각해짐에 따라 세계는 신재생에너지의 한 가지로서 태양광에너지의 이용에 보다 더 깊은 관심을 갖게 되었다. 태양광을 흡수하여 전기에너지를 발생시키는 태양광발전시스템의 핵심이 되는 광전변환소자, 즉 태양전지(solar cell)는 여러 가지 소재를 이용해 다양한 구조로 구성될 수 있다[1-2].

결정질 실리콘 태양전지는 높은 효율, 저 투자비 등의 장점으로 인해 전체 태양전지 시장의 80% 이상을 차지 할 정도로 태양광 산업의 중심에 있으며, 이러한 결정질 실리콘 태양전지의 강 세는 당분간 더 지속될 것으로 예상된다[1-2].

태양전지 산업의 이슈는 효율 개선과 제조 단가 절감이다. 태양전지의 효율 개선 연구로는 표면 조직화(texturing), 반사방지막(ARC, anti-reflection coating), 표면 패시베이션(surface passivation), 전·후면 전극 재

료 및 구조 등이 진행되고 있다[3-4]. 이 중에서 현재 광학적 효율 개선을 위한 반사방지막과 wafer 표면의 dangling bonds 등 결함을 감소시킴으로써 소수캐리어 수명(minority carrier lifetime)을 증가시키는 표면 패시베이션의 역할로 SiNx(silicon nitride) 막이 널리 사용되고 있다[3-4].

SiNx막은 보통 CVD(화학 기상 증착)을 통해 이루어지며, 특히 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 방식이 많이 사용되고 있다. PECVD방식은 크게 저주파(40-400KHz)와 고주파(13.56MHz)로 나눌 수 있는데, 저주파 PECVD는 SiNx막 형성 시 막질과 패시베이션 효과가 우수한 장점이 있어 주로 사용되어 왔다. 하지만 최근에 막 증착 속도와 cleaning 등의 양산성에서 장점을 가지는 고주파 PECVD가 주목 받기 시작했으며, 패시베이션 효과 또한 저주파 PECVD 방식과 견주어 결코 떨어지지 않는다는 연구 결과들이 발표되고 있어 관련 업체들의 관심이 고조되고 있다.

본 논문에서는 고주파 PECVD를 사용해 SiNx막의 증착 조건에 따른 특성에 대해 조사하고자 하였다[5]. PECVD 공정에서 RF(radio frequency) power는 막 특

[†]E-mail : hiseo@kut.ac.kr

성을 결정하는 가장 중요한 요소 중 하나이다. 따라서 RF power를 변화시켜 SiNx막을 증착한 후 굴절률(refractive index), 식각률(etch rate) 등 막 특성을 조사하였으며, 소수캐리어 수명 측정을 통해 패시베이션 특성을 연구하였다. 마지막으로 태양전지를 직접 제작하여 SiNx막의 RF power 별 셀(cell) 효율을 측정 및 비교하였다.

2. 실험 방법

Table 1. The experimental process sequences for the SiNx film characteristics.

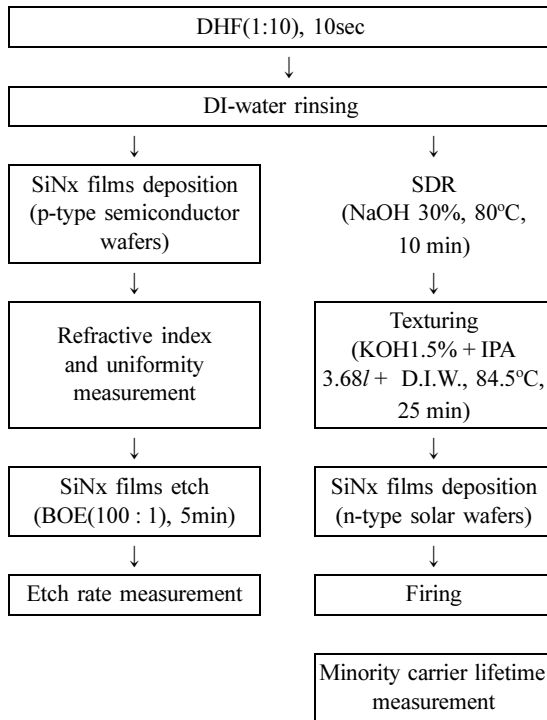


Table 1은 고주파 PECVD SiNx막의 특성을 조사하기 위한 실험 순서이다. 굴절률, 식각률 등 막 자체 특성을 위한 실험과 소수캐리어 수명 측정을 통한 패시베이션 특성 조사를 위한 실험으로 구성되었다. RF power별 SiNx 막의 굴절률과 식각률을 측정하기 위해 8inch CZ <100> p-type 단결정 실리콘 반도체 wafer를 사용하였다.

SiNx 막은 13.56 MHz의 고주파 PECVD 장비(AMAT, P-5000)를 사용하였으며, RF power를 210W, 380 W, 550 W, 720 W로 변화시켜 두께 100 nm증착하였다. 가스는 NH₃(ammonia), SiH₄(silane), N₂(nitro-

gen)가 사용되었고, NH₃/SiH₄ 가스비(gas ratio), 공정 압력(pressure), showerhead와 wafer의 간격(susceptor spacing)와 온도(temperature)는 Table 2와 같다.

Table 2. PECVD processing conditions.

Parameter	Condition
NH ₃ / SiH ₄ gas ratio	0.7
Pressure(Torr)	4.5
Susceptor spacing(mils)	600
Temperature(°C)	400

굴절률과 식각률 측정은 RF power별 증착된 SiNx막을 BOE(Buffered Oxide Etchant, 100 : 1)에 5분 동안 식각을 하였고, 식각 전 SiNx 막과 BOE 식각 후 SiNx 막에 대해서 Ellipsometer로 632.8 nm 파장에서 굴절률과 두께를 측정하였다[6].

패시베이션 특성 조사를 위한 소수캐리어 수명 측정을 위해서는 SiNx 막이 n-type emitter 위에 형성되는 것을 고려하여 n-type wafer를 사용하였다. 비저항 3.0-12.0 Ω · cm, 두께 180 μm를 갖는 156 × 156 mm² CZ <100> n-type 단결정 실리콘 Solar wafer를 사용하여 Bare → SDR → Texturing → SiNx 순으로 공정을 진행하였고, 각 공정마다 Microwave Photoconductive Decay(iw-PCD) 방법(SEMILAB, WT-1000)을 사용하여 소수캐리어 수명을 측정하였다[7].

Table 3은 본 연구에서 수행한 태양전지 제작 순서다. 비저항 0.5-3.0 Ω · cm, 두께 200±20 μm를 갖는 156 × 156 mm² CZ <100> p-type 단결정 실리콘 Solar wafer를 사용하였으며, SDR(saw damage removal) 후 KOH를 사용하여 Texturing 공정을 수행하였다. Diffusion furnace 장비로 POCl₃ 소스를 도핑 하여 55.5-57.0(Ω□)의 n+ emitter층을 형성하였다. 도핑 과정에서 생긴 부산물인 PSG(Phosphorus Silicate Glass) 제거를 한 후, 반사방지막 형성을 위해 SiNx 막을 RF power별로 100 nm증착하였다. 그 후, 전극 형성을 위해 Screen Printing 방식으로 전면에는 Ag, 후면에는 Al 전극을 인쇄하였다. 전극과 Si substrate의 접촉을 위해 belt 형 furnace 로 firing공정을 수행하였다. 마지막으로 누설을 막기 위해 532 nm green 레이저로 isolation 하였다.

완성된 셀은 성능 평가를 위해 solar simulator로 1SUN(1000 W/m²), AM 1.5, 25°C 조건에서 V_{oc}, I_{sc}, FF(fill factor), 변환효율 등을 측정하였다. Fig. 1은 제작한 태양전지의 전면 사진이다.

Table 3. The process sequences for the solar cell fabrication.

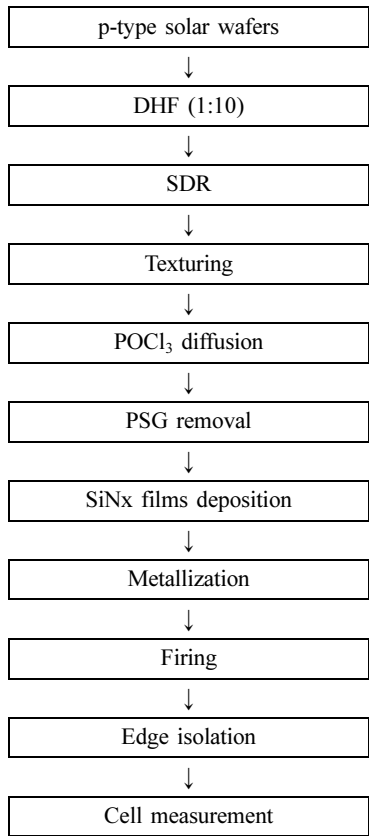


Fig. 1. The fabricated solar cell.

3. 결과 및 고찰

3.1. 굴절률과 식각률

고주파 PECVD의 RF power 별 SiNx막의 굴절률과 BOE 식각률을 Fig. 2에 도시하였다. 측정 결과 RF power가 증가함에 따라 굴절률은 높아지고, 식각률은

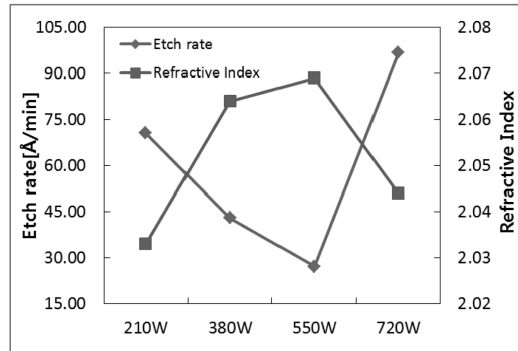


Fig. 2. Refractive index and etch rate according to RF power.

낮아지는 경향을 확인 할 수 있었다.

하지만, 720 W 조건에서는 굴절률이 2.04인 것에 비해 식각률이 96.70 Å/min로 높아지는 결과를 보였다. 그 이유는 Fig. 3에서 RF power가 증가함에 따라 반대로 증착률이 감소하는 경향을 보이는데, 본 실험에서 고정된 NH₃, SiH₄, N₂ 가스양이 720 W 조건에서는 부족하여 SiNx막 증착이 제대로 이뤄지지 않은 것으로 생각된다.

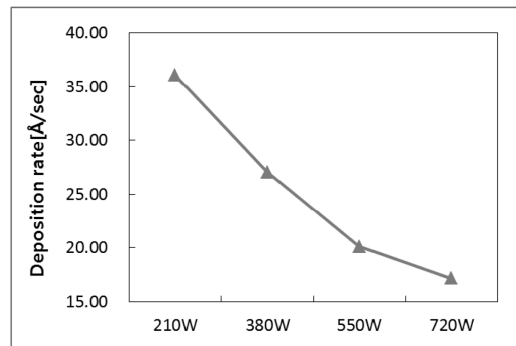


Fig. 3. Deposition rate according to RF power.

결정질 태양전지에서 SiNx굴절률은 2.0-2.1정도가 권장된다[3]. SiNx막의 밀도, 즉 기공(pore)을 포함한 정도는 BOE를 사용한 식각률을 보고 상대적으로 판단할 수 있는데, BOE 식각률이 낮을수록 밀도가 높은, 즉 기공이 적은 SiNx막이라고 할 수 있다[8-10]. SiNx막이 dense 할수록 막질과 패시베이션 효과가 우수하다고 알려져 있어, 본 실험결과 최적의 RF power 조건은 550 W라고 할 수 있다. 실제로 550 W에서 굴절률은 2.07로 가장 높고, 식각률은 27.06 Å/min로 가장 낮았다.

3.2. 소수캐리어 수명

Fig. 4은 Bare, SDR, Texturing, SiNx 막 증착, Firing 순으로 각 공정 단계마다 측정된 소수캐리어 수명을 나타낸 것이다.

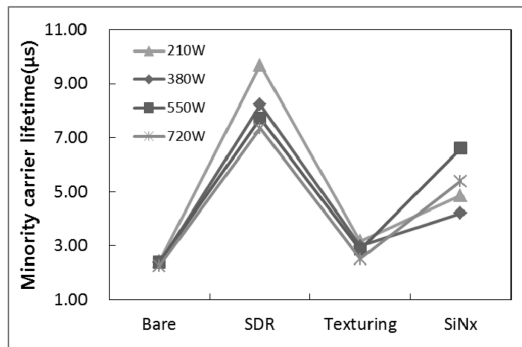


Fig. 4. Variation of minority carrier lifetime as processes on n-type solar wafers.

Fig. 4에서 SDR 후 소수캐리어 수명이 크게 증가하였다. 그 이유는 SDR 공정 시 bare wafer를 식각함으로써 sawing공정 등에서 발생한 wafer 표면 손상부분이 제거 되었기 때문이다.

Texturing 후 소수캐리어 수명이 감소하였는데, 이것은 Texturing 공정으로 표면 조직화된 wafer의 표면에 dangling bonds 등의 결함이 증가하였기 때문으로 생각된다.

SiNx막 증착 후 Texturing 공정으로 감소되었던 소수캐리어 수명이 다시 증가하였음을 알 수 있다. 이는 SiNx막이 Texturing후 생긴 dangling bonds 등과 같은 계면 결함을 감소시켜 표면 패시베이션 효과로 소수캐리어 수명을 증가시켰기 때문으로 생각된다[3-4]. 특히, 550 W 증착 조건에서 6.61 μ s로 소수캐리어 수명이 가장 높게 나왔으며, 이것은 Fig. 2의 굴절률과 식각률 측정 결과와 같이 550 W 조건에서 SiNx막이 최적임을 알게 해준다.

3.3. 태양전지 특성

SiNx 막의 증착 조건이 셀의 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해서 실제 태양전지를 제작하여 셀 효율을 측정하였다. Table 4는 RF power 별로 제작한 셀의 평균 V_{oc} , I_{sc} , FF, 변환효율 등의 특성을 나타낸 것이다. 모든 시료는 Firing공정 시 115 mm/sec의 동일한 belt 속도로 처리하였다.

Table 4에서 알 수 있듯이, 210 W의 조건이 전체적

Table 4. The average characteristics of the fabricated solar cells.

Parameter \ RF power	210 W	380 W	550 W	720 W
V_{oc} (mV)	602	603	612	612
I_{sc} (A)	7.80	7.90	8.07	8.07
FF(%)	71.82	77.02	78.00	77.57
Eff.(%)	14.85	16.18	16.98	16.91

으로 모든 parameter에서 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 210 W 조건의 시료에서 상대적으로 낮은 병렬 저항이 측정된 것으로 보아, 전면 전극 Ag와 n+ emitter layer가 over contact으로 인한 Si 기판과의 short로 누설전류가 발생하였기 때문으로 생각된다. 이는 210W 조건의 SiNx 막이 가장 치밀하지 못하다는 것을 의미한다.

550 W 조건은 V_{oc} 612 mV, I_{sc} 8.07A, FF 78.0%, Eff. 16.98%로 모든 parameter가 가장 높게 측정되었다. 이는 앞선 굴절률과 식각률, 소수캐리어 수명 측정 실험결과와 결론과 동일하다. 따라서, 550 W 조건의 SiNx 막이 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있었으며, SiNx 막이 dense할수록 막질과 패시베이션 효과가 우수하다는 것을 셀 제작을 통해 알 수 있었다. Fig. 5는 최고 효율을 보인 550 W 조건에서 제작한 셀의 I-V 곡선을 나타낸 것이다.

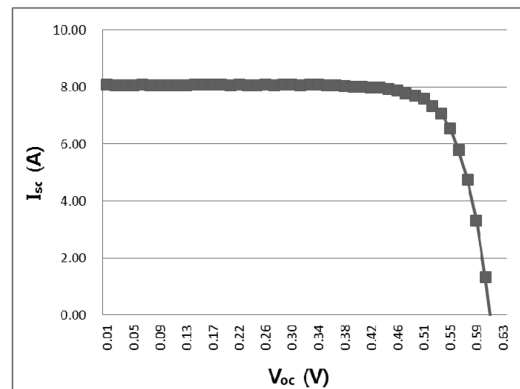


Fig. 5. Current-voltage curve as RF power of 550 W.

4. 결 론

본 논문에서는 고주파 PECVD 사용하여 RF power에 따른 SiNx막의 특성에 대해 조사하였다. RF power를 변화시켜 SiNx막을 증착한 후 굴절률, 식각률 등

막 특성을 조사하였으며, 소수캐리어 수명 측정을 통해 패시베이션 특성을 연구하였다.

또한 태양전지를 직접 제작하여 SiNx막의 RF power 조건별 셀 효율을 측정 및 비교하였다.

식각률이 낮은, 즉 상대적으로 밀도가 높은 SiNx 막에서 높은 굴절률을 갖는 경향을 관찰할 수 있었으며, 550W 조건에서 증착된 SiNx 막이 굴절률은 2.07로 높고, 식각률은 27.06 Å/min로 낮아서 가장 dense한 막임을 알 수 있었다.

RF power별 소수캐리어 수명을 비교한 결과, 550 W 조건에서 SiNx 막 증착 후 6.61 μ s로 가장 높게 측정되었다. 이것은 550 W 조건에서 상대적으로 다른 조건에 비해 dangling bonds 등과 같은 계면 결함을 감소시킴으로써 소수캐리어 수명이 증가하였기 때문이다.

최종적으로 셀을 제작하여 효율을 측정한 결과, 550 W 조건의 SiNx막을 가진 셀이 16.98%로 가장 높은 효율을 나타내었으며, V_{oc} , I_{sc} , FF도 상대적으로 모두 높은 것을 확인 할 수 있었다. 이는 굴절률과 식각률, 소수캐리어 수명 실험에서 예측된 결과로서, 본 연구에서 수행한 RF power 조건 중 550 W 가 최적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Korea Institute of Energy Research, "PV research association workshop 2011," KIER, pp. 1-122, 2011.
2. Korea Photovoltaic Industry Association, "PV World

- Forum 2011: 1st Day - Conference Data Book," Infothe, pp. 9-188, 2011.
3. 김경해, 이준신, "태양전지 실무 입문," 두양사, pp. 11-136, 2009.
4. E²-반도체장비인재양성센터, "고효율 결정질 실리콘 솔라셀 개발을 위한 Passivation 최적화 연구," 한국 기술교육대학교, pp. 6-7, 2011.
5. H.F.W. Dekkers, S. De Wolf., "Requirements of PECVD SiNx:H layers for bulk passivation of mc-Si," J. of Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 90, pp. 3244-3250, 2006.
6. Jianing Sun, Mario F. Saenger, Mathias Schubert, James N. Hilfiker, Ron Synowicki, Craig M. Herzinger, and J. A. Woollam "Characterizing AntiReflection Coatings on textured Mono-Crystalline Silicon with Spectroscopic Ellipsometry," submitted to IEEE 34th PVSC Proc., pp. 1407-1411, 2009.
7. S.Rein, "Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Application," Springer, pp. 59-68, 2005.
8. R. Nietubyc, E. Sobczak, O. Sivr, J. Vackar, A. Simunek, J. Alloys and Compounds, 286, pp. 148-152, 1999.
9. Yue Kuo, Vacuum, 51, pp. 741-745, 1998.
10. Gang Xu, Ping Jin, Masato Tazawa and Kazuki Yoshimura, Thin Solid Films, 425, pp. 196-202, 2003.

접수일: 2012년 5월 16일, 심사일: 2012년 5월 31일,
게재확정일: 2012년 6월 15일