

결정질 실리콘 태양전지용 SiN_x:H 박막 특성의 최적화 연구

이경동 · 김영도 · Shailendra S. Dahiwalé · 부현필 · 박성은 · 탁성주 · 김동환*

고려대학교 신소재공학과, 서울 136-713

(2011년 10월 27일 받음, 2011년 11월 14일 수정, 2011년 11월 28일 확정)

수소화된 실리콘 질화막은 결정질 태양전지 산업에서 반사방지막과 패시베이션 층으로 널리 사용되고 있다. 또한, 수소화된 질화막은 금속 소성공정과 같은 높은 공정온도를 거친 후에도 결정질 실리콘 태양전지의 표면층으로서 충족되는 특성들이 변하지 않고 유지 되어야 한다. 본 연구에서는 Plasma enhanced chemical vapor deposition 장치를 이용한 수소화된 실리콘 질화막의 특성 변화에 대한 경향성을 알아보기 위하여 증착조건인 변수(온도, 증착거리, 무선주파수 전력, 가스비율 등)들을 다양하게 가변하여 증착조건 최적화를 찾았다. 이후 수소화된 실리콘 질화막의 전구체가 되는 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비를 변화시켜가며 결정질 실리콘 태양전지에 사용되기 위한 박막의 광학·전기·화학적 그리고 표면 패시베이션 특성들을 분석하였다. 가스 비율에 따른 수소화된 실리콘 질화막의 굴절율 범위는 1.90~2.20까지 나타내었다. 결정질 실리콘 태양전지에 사용하기 위한 가장 적합한 특성은 3.6 (NH₃/SiH₄)의 가스비율을 나타내었다. 이를 통하여 156×156 mm 대면적 결정질 실리콘 태양전지를 제작하여 17.2 %의 변환 효율을 나타내었다.

주제어 : 실리콘 질화막, Plasma enhanced chemical vapor deposition 공정 윈도우, 패시베이션, 반사도, 전계효과

I. 서 론

PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 법으로 증착한 수소화된 실리콘 질화막(SiN_x:H)은 실리콘 태양전지용 반사방지막(antireflection coating layer)과 표면 패시베이션 층(passivation layer)으로 널리 사용되고 있다. 결정질 태양전지용 표면 패시베이션 층으로 실리콘 산화막(SiO₂), 타이타늄 산화막(TiO₂) 등이 사용되기도 하지만 최근에는 패시베이션뿐만 아니라 전기·광학적으로 우수한 특성을 가지고 있는 SiN_x:H이 널리 사용되고 있다 [1-3]. SiN_x:H 박막은 반사방지(anti-reflection) 특성을 가지며, 1.8~2.5까지의 넓은 범위의 굴절율(refractive index, n)을 얻을 수 있으므로 더 많은 빛을 수집함으로써 태양전지의 단락전류(I_{sc})의 향상을 가져 올 수 있다. 이와 동시에 SiN_x:H 박막이 증착될 때 내부의 수소 결합에 의해 실리콘 벌크 패시베이션 효과가 향상된다 [4,5]. 또한 SiN_x:H 박막이 가지고 있는 양성 고정전하(Positive fixed charge)양에 의해 전자와 정공의 흐름을 더욱 향상시켜 표면에서의 재결합(recombination)을 감소시키는 역할을 한

다 [9-11]. 이와 더불어 강한 밀도성을 갖는 SiN_x:H은 열적 안정성(thermal stable)을 가지며, SiN_x:H 증착 후 금속전극 형성을 위한 고온 열처리 공정이나 직렬 저항 감소를 위한 도금 공정 등의 부가공정을 적용하였을 때에도 초기 상태의 전기·광학적 특성을 유지할 수 있다. 이와 같이 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위한 SiN_x:H 박막의 광학·전기·화학적 특성은 태양전지의 고효율화를 위해 매우 중요한 요소이다.

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지용 SiN_x:H 박막을 PECVD 법으로 증착 하였으며, 증착 조건별 SiN_x:H 표면층의 특성을 분석하여 최적화 연구를 수행하였다. 이를 위해 SiN_x:H 박막이 증착될 때 전구체(Precursor)가 되는 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율에 따른 굴절율, 소수 반송자 수명, 반사도를 분석하여 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위한 최적의 광학·전기·화학적 특성을 가지는 SiN_x:H 박막을 제작하였으며, 결정질 실리콘 태양전지를 제작하여 광 전류-전압(Light current-voltage) 및 외부 양자효율(External Quantum Efficiency) 특성을 분석 하였다.

* [전자우편] solar@korea.ac.kr

Table 1. Optimized condition for deposition of SiN_x:H film.

Parameters	Value
Susceptor temperature	370°C
Gas flow	SiH ₄ /NH ₃ /N ₂ sccm (N ₂ 5,000 sccm fix)
Electrode gap	20 mm
Pressure	1.0 Torr
RF power	40 W

II. 실험방법

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지용 SiN_x:H 박막의 증착을 위해서 PECVD 장치를 이용하였으며, SiN_x:H 박막의 증착조건(증착온도, 전극간 거리, 무선 주파수 전력, 가스비율)에 따른 굴절율과 증착률을 분석하기 위해 Table 1과 같이 증착 조건을 고정하였으며, 반응에 참여하지 않는 질소의 비율은 고정된 후 SiN_x:H 박막의 전구체가 되는 가스비율 R (R=NH₃/SiH₄)의 변화에 따른 광학·전기·화학적 특성과 패시베이션 특성을 분석하였다. SiN_x:H 박막 특성 분석용 샘플들은 1~5 Ω·cm의 비저항을 갖는 태양전지급 단결정 실리콘 기판(p형 Cz, 두께 200 μm)을 이용하여 고정된 크기(4×4 cm)로 사용하였다. 실험에 사용된 실리콘 기판은 결정질 실리콘 기판 제조 시 절삭 공정으로 인한 손상층을 제거하기 위하여 45 wt.% 수산화칼륨(potassium hydroxide solution, KOH) 용액으로 80°C에서 10분간 절삭손상 식각(saw damage etching, SDE)을 실시하였다. 기판 표면에 남아있는 알칼리이온 제거를 위해 염산과 과산화 수소 혼합 용액(hydrochloric peroxide mixture, HPM)으로 세정 후 초순수(de-ionized water, DIW)를 이용하여 세척하였다. 이후 표면에 생긴 자연 산화막을 없애기 위해 Buffered oxide etchant (BOE) 용액에 담가 실리콘 기판을 30초간 식각한 후 건조하였다. BOE 용액 처리 후 표면 패시베이션 특성분석을 위해 PECVD 장치를 이용한 SiN_x:H 박막을 양면으로 증착하여 Quasi-Steady-State photoconductance (QSSPC, Sinton Inc., USA)를 이용하여 소수 반송자 수명(lifetime)을 측정하였으며, UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 광학적 특성을 분석하였다. 또한 증착된 SiN_x:H 박막의 전기적 특성 분석을 위해 Capacitance-Voltage 분석법을 이용하

여 고정전하량을 측정하였다. SiN_x:H 박막의 최적 증착 조건을 조사한 후 태양전지에 적용하기 위해 156×156 mm (pseudo square) 크기의 단결정 실리콘 기판을 표면 식각 후 POCl₃ 소스를 이용하여 면저항 57~60 Ω/square를 가지는 에미터를 형성하였으며, PECVD 장치를 통해 SiN_x:H 박막을 증착하고, 스크린 프린터로 전·후면 금속전극을 인쇄한 후, Rapid Thermal Process (RTP)를 통하여 동시 소성공정을 통하여 금속전극을 형성하였다. 제작된 결정질 실리콘 태양전지의 특성을 분석하기 위하여 광 전류-전압 및 외부 양자효율을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 PECVD 장치를 통한 SiN_x:H 박막 증착시 PECVD의 주요 증착 조건에 따른 SiN_x:H 박막의 굴절율과 증착률을 나타낸다. Fig. 1(a)는 실리콘 기판에 전달되는 증착온도에 따른 SiN_x:H 박막의 굴절율과 증착률을 나타낸 것으로 기판 온도변화에 따라서 박막형성을 위한 전구체들의 운동반응(Kinetic reaction)이 변화되면서 표면 반응율(surface reaction rate)이 달라지며 [6,7], 기판온도가 100°C에서 400°C로 증가할수록 굴절율은 1.86에서 2.09로 증가하는 경향을 보였다. 증착률은 실리콘에 전달되는 기판 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. Fig. 1(b)와 (c)는 PECVD 장치의 무선주파수 전력(RF power)과 챔버내 전극간의 거리(electrode gap)에 따른 SiN_x:H 박막의 굴절율과 증착률을 나타낸 것이다. RF power가 증가할수록 증착률이 증가하는 것은 챔버내에 형성되는 플라즈마의 밀도(plasma density) 증가에 따라 가스분자들이 이온화되는 양이 많아지기 때문이며, 챔버 내부에 형성되어 있는 전기장에 따라 형성된 이온들의 가속 속도와 충돌도가 변화하기 때문에 굴절율은 감소하다가 포화하게 된다 [7,8]. 또한, 전극과 실리콘 기판간의 거리가 증가함에 따라 챔버내의 평균 자유경로(Mean free path)가 길어지면서 플라즈마에 의해 원자들이 이온화되는 양이 변하게 되면서 SiN_x:H 박막의 굴절율과 증착률이 변화한다 [6-8,10]. Fig. 1(d), (e)는 SiN_x:H 박막이 증착되는데 전구체로서 역할을 하는 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스양에 따른 SiN_x:H 박막의 굴절율과 증착률을 나타낸다. 챔버내에 발생하는 플라즈마로 인하여 사일렌과 암모니아

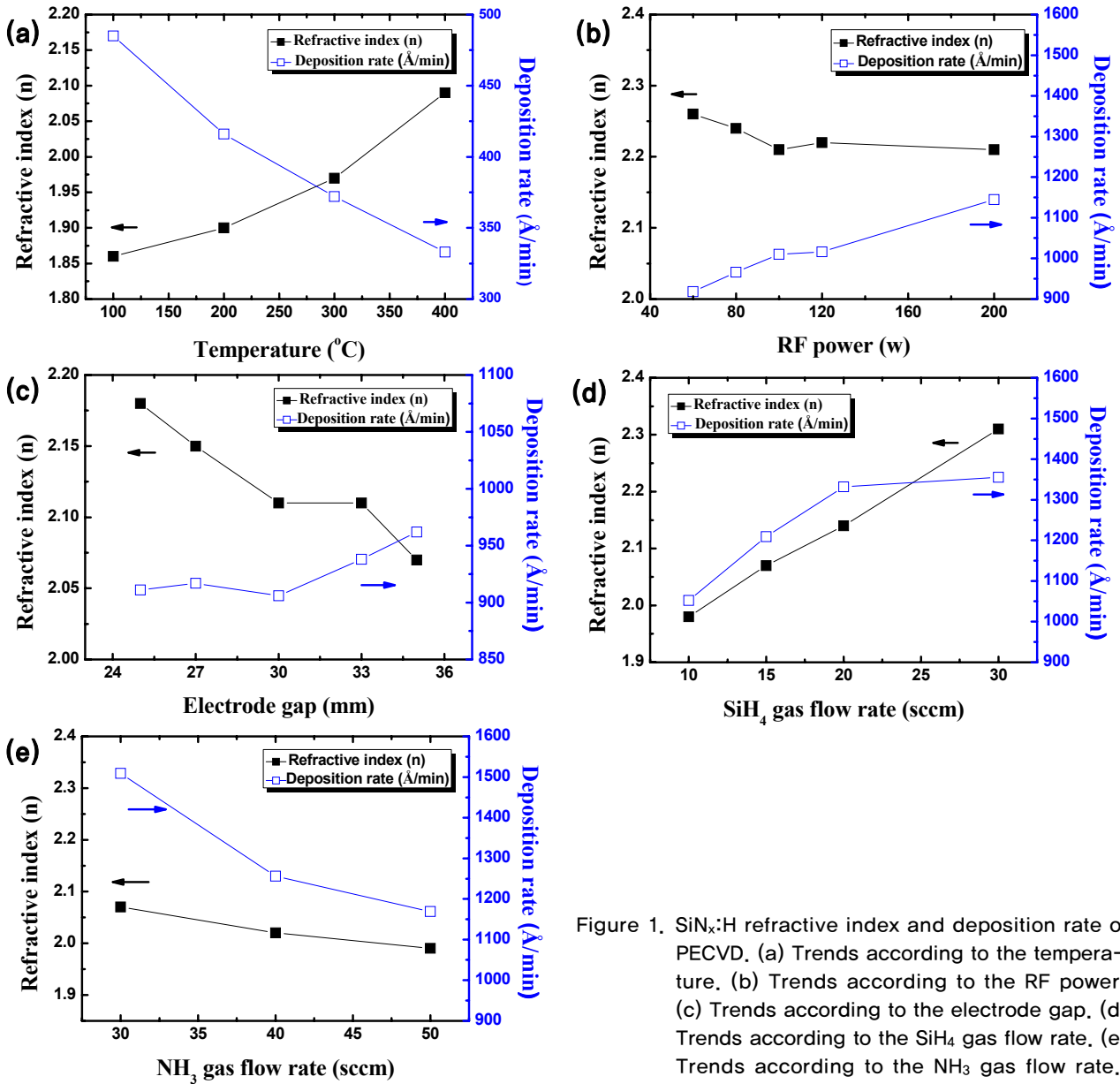


Figure 1. $\text{SiN}_x\text{:H}$ refractive index and deposition rate of PECVD. (a) Trends according to the temperature. (b) Trends according to the RF power. (c) Trends according to the electrode gap. (d) Trends according to the SiH_4 gas flow rate. (e) Trends according to the NH_3 gas flow rate.

로부터 형성된 이온들 중 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 박막을 이루는 Si와 N의 비율에 따라 굴절율과 증착률이 결정되며, 실리콘을 함유하고 있는 사일렌(SiH_4) 가스량이 증가함에 따라서 굴절율과 증착률이 증가함을 알 수 있다 [9,10]. 반대로 질소를 함유하고 있는 암모니아(NH_3) 가스의 양이 증가함에 따라 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 박막에 질소의 비율이 많아지고 그에 따라 굴절율과 증착률이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2는 사일렌(SiH_4)과 암모니아(NH_3) 가스비율에 따른 금속전극 소성을 위한 열처리 전·후의 표면 패시베이션 특성을 나타낸 것이다. 소성공정 이전에는 R이 상대적으로 높은 영역에서 소수 반응자 수명이 높게 측정되었으며, 이는 암모니아 가

스의 비율이 높아짐에 따라 이온화된 수소의 농도가 증가되어 실리콘 계면 및 내부의 수소 결합이 증가됨에 따른 영향으로 알려져 있다 [4,5]. 하지만 금속전극 소성공정 이후에는 패시베이션에 기여하던 수소 원자들이 오히려 탈수소화되어 결국 소수 반응자 수명이 감소하는 경향을 보였다 [9,14]. 결과적으로 가스비율 R이 3.6~3.9일 때 증착된 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 박막의 경우, 금속전극 소성을 위한 열처리 전·후의 소수 반응자 수명이 감소하지 않았으며, 따라서 가장 높은 열적 안정성을 나타내는 것으로 판단된다 [10].

Fig. 3은 사일렌(SiH_4)과 암모니아(NH_3) 가스비율에 따른 금속전극 소성을 위한 열처리 전·후의 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 박막의

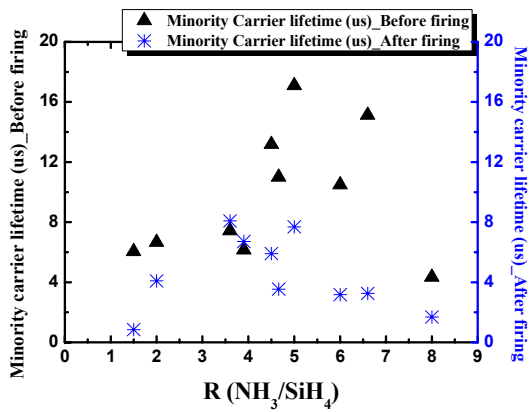


Figure 2. Comparison the minority carrier lifetime as the gas ratio R (before/after firing).

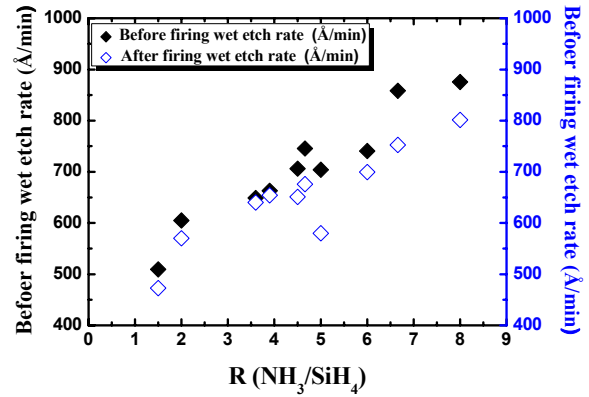


Figure 4. Comparison the wet etch rate as the gas ratio R (before/after firing).

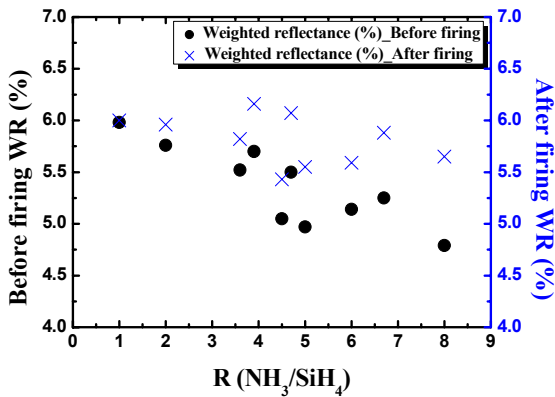


Figure 3. Comparison the weighted reflectance as the gas ratio R (before/after firing).

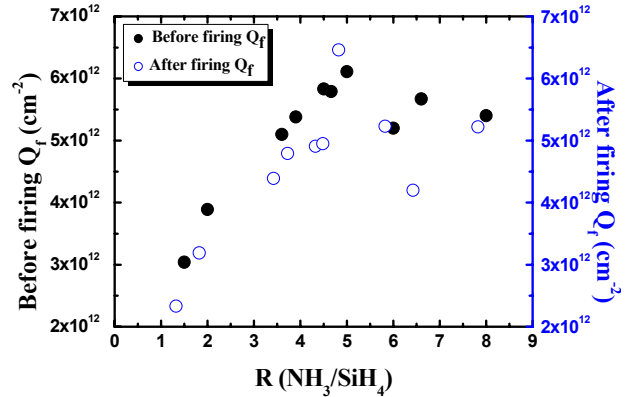


Figure 5. Comparison the fixed charge (Q_f) as the gas ratio R (before/after firing).

광학적 특성을 나타낸 것이다. 소성공정 이전에는 R이 높아질수록 가중평균 반사도(Weighted reflectance)가 감소하는 경향을 보였으며, 금속전극 소성공정 후에는 모든 조건에서 가중평균 반사도가 증가하는 경향을 나타내었다. 가중평균 반사도는 R이 4.6일 때 5.7%로 가장 낮은 수치를 나타내었지만 전반적인 가스비율 R의 변화에 따른 가중평균 반사도는 5.7~6.1%로 소성공정 후 큰 유의차가 없었으며 위 실험의 결과에서는 가중평균 반사도 차이가 태양전지 효율에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 사료된다. 하지만 굴절율의 변화에 따라서 달라지는 반사도는 실리콘 태양전지 표면 SiN_x:H 박막의 광학적 특성을 결정지을 수 있는 중요한 요소이다. 따라서 향후 태양전지 제작시 낮은 반사도는 더 많은 빛을 흡수 함으로서 높은 광생성 전류를 생성하므로 그 결과 단락전류의 향상에 기여함으로 광학적 특성으로 인한 태양전지 효율 증대에 영향을 미칠 것으로

사료된다 [10]. Fig. 4는 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율 R에 따른 SiN_x:H 박막이 나타내는 화학적 특성을 금속전극 소성공정 열처리 전·후로 비교하여 나타낸 것이다. 각 박막에 대한 식각은 Buffered Oxide Etch (NH₄F (6) : HF (1)) 용액을 사용하였다. 금속 소성공정 이후 화학적 변화가 없는 박막이 열적 안정화를 가지고 고효율 실리콘 태양전지에 적용하기 위한 추가적인 공정에도 적합할 것이다. 위 실험의 결과로서 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율 R 3.6~3.9 조건에서의 증착된 SiN_x:H 박막의 금속 소성 공정 전·후 습식 식각률은 변화량이 가장 작게 나타내었다. 현재 결정질 태양전지에서 표면층의 화학적 특성이 효율변화에 미치는 영향은 많이 알려져 있지 않다. 향후 금속 전극에 따른 도금공정과 같은 부가공정을 적용하였을 때 화학적 특성에 대한 고려가 필요하다고 사료된다. Fig. 5는 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율

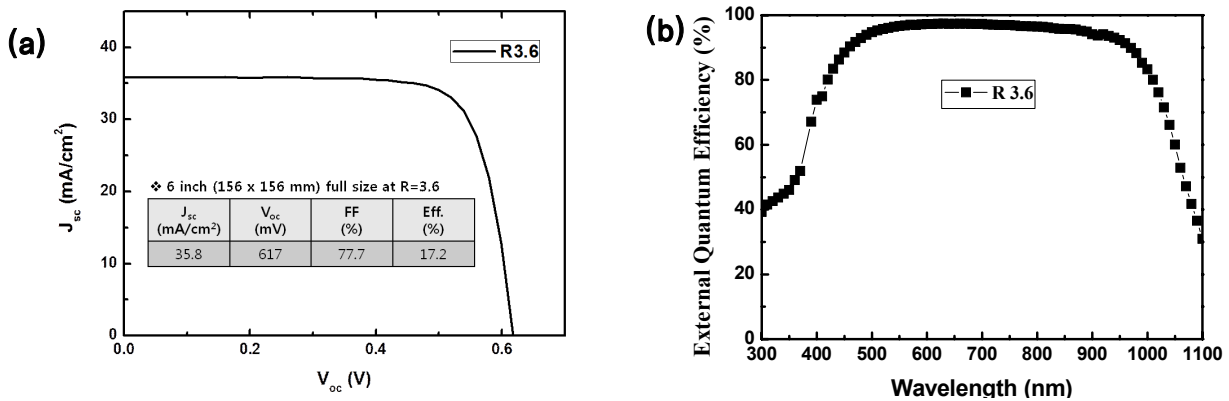


Figure 6. (a) Light current-voltage and (b) External quantum efficiency characteristics of optimized SiN_x:H condition (R=3.6)

R에 따른 SiN_x:H 박막이 나타내는 고정 전하량 변화를 금속전극 소성을 위한 열처리 전·후로 비교하여 나타낸 것이다. 그림과 같이 소성공정 전·후의 SiN_x:H 박막의 고정 전하량은 양성을 나타내며 [10,12], 이는 입사된 빛에 의해 생성된 전자를 끌어당기고 정공을 밀어내어 태양전지 표면에서 재결합되는 비율을 낮춰주는 전기적 특성을 나타낸다 [11-13]. SiN_x:H 박막의 고정 전하량은 보통 $1 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 범위의 값을 나타내며 [11-13], 양성 전하량이 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 이상이 되었을 때에는 태양전지 효율에 영향을 미치는 전기적 특성 효과가 포화되는 것으로 보고되고 있다 [12]. 위 결과를 바탕으로 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율 R에 따라 나타나는 양성 고정 전하량은 금속 소성공정 전·후 높은 양성 전하량을 나타냄으로 태양전지 효율에 적용되는 전기적 특성의 차이는 크지 않을 것으로 사료된다.

위와 같은 실험의 결과로서 결정질 실리콘 태양전지의 표면층으로서 사용되는 SiN_x:H 박막의 광학·전기·화학적 특성 및 패시베이션 특성들을 비교·분석한 결과 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율 R이 3.6이 되었을 때가 가장 적합하다고 판단되었다. 또한 엘립소미터에 의해 측정된 가스비율 R 3.6의 굴절율은 결정질 실리콘 태양전지의 표면층 형성 시 가장 적합하다고 나타내어지는 굴절율 1.9와 큰 차이가 나타나지 않는 1.98을 나타내었다 [15].

Fig. 6(a)는 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율 R이 3.6에 해당되는 증착조건을 통해 제작된 태양전지의 광전류-전압 그래프이다. 제작된 태양전지는 개방전압(V_{oc}) 617 mV와 단락전류밀도(J_{sc}) 35.8 mA/cm², 충전율(FF)

77.7%를 가지며 17.2%의 변환효율을 나타내었다. Fig. 6(b)는 태양전지에 입사되는 광자 수에 대한 태양전지에 의해 수집되는 캐리어 수의 비를 나타내는 외부 양자효율에 대한 그래프이다. 위 그래프를 통하여 각 파장에서 발생하는 캐리어의 생성률을 확인할 수 있으며 소수 캐리어의 수집이 높다면 특정파장에서의 양자효율은 1을 나타내며 밴드갭보다 작은 에너지를 갖는 광자에 대한 양자효율은 0을 나타낸다. 따라서 최종적으로 얻어진 양자효율의 그래프를 통하여 제작된 태양전지의 전면, 후면 등 태양전지 특성과 약에 중요한 분석이 될 수가 있다.

IV. 결 론

본 논문에서는 결정질 태양전지에 적용하기 위한 SiN_x:H 박막을 PECVD 장치를 통하여 가스비율 R에 따라 광학·전기·화학적 그리고 표면 패시베이션 특성을 분석하였으며 분석된 결과를 바탕으로 최적화된 SiN_x:H 박막을 적용하여 태양전지를 제작하였다. 최적화된 SiN_x:H 박막은 가스비율 R이 3.6인 경우로 나타났으며 이때의 굴절율은 1.98이었다. 대면적(156×156 mm) 결정질 태양전지의 광 전류-전압(Light current-voltage) 및 외부양자효율(External quantum efficiency)을 분석한 결과 17.2%의 변환효율을 나타내었다. 또한 SiN_x:H 박막을 형성하기 위한 PECVD 장치의 각 매개 변수별 경향을 확보하여 최적화된 조건을 통해 가스비율에 따른 특성들을 알 수 있었다. 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃) 가스비율 R이 증가함에 따라서 암모니아(NH₃)에 의한

영향으로서 금속전극 소성 전의 SiN_x:H 박막의 표면 패시베이션, 광학·전기 특성이 우수하였으나 금속 소성공정을 거친 후에는 오히려 탈 수소화에 의한 영향으로 결정질 실리콘 태양전지 표면층을 위한 SiN_x:H 박막의 특성이 낮게 나타난다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제임(No. 20104 010100640, No. 20093021010010).

참고문헌

- [1] R. Wolf, K. Wandel, and B. Gruska, Surf. Coat. Technol. **142-144**, 786 (2001).
- [2] Tapati Jana, Sumita Mukhopadhyay, and Swati Ray, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **71**, 197 (2002).
- [3] F. Duerinckx and J. Szlufcik, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **72**, 231 (2002).
- [4] H. Mackel and R. Ludemann, J. Appl. Phys. **92**, 2602 (2002).
- [5] B. L. Sopori, X. Deng, J. P. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S. K. Estreicher, Y. K. Park, and M. A. Roberson, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **41**, 159 (1996).
- [6] C. S. Yoo, *Semiconductor manufacturing technology* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Taiwan, 2008), pp.174-178.
- [7] Daniel M. Dobkin and Michael K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition* (KLIWER ACADEMIC PUBLISHERS, NETHERLANDS, 2003), pp.-149-160.
- [8] Michael Quirk and Julian Serda, *Semiconductor Manufacturing Technology* (Stephen Helba, Prentice Hall, USA, 2001), pp.184.
- [9] J. -F. Lelievre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, and M. Lemiti, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 1281 (2009).
- [10] Mark John Kerr, The degree of Doctor of Philosophy of the Australian National University (2002).
- [11] S. W. Glunz, A. Grohe, M. Hermle, M. Hofmann, S. Janz, T. Roth, O. Schultz, M. Vetter, I. Martin, R. Ferre, S. Bermejo, W. Wolke, W. Warta, R. Preu, and G. Willeke, Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona.
- [12] J. Y. Lee, The degree of Doctor of Philosophy of the Fraunhofer-Institute for Solar Energy Systems (ISE) and the University of Freiburg (2003).
- [13] Natalita M. Nursam, Yongling Ren, and Klaus J. Weber, Research Article, *Advances in Opto-Electronics* (2010).
- [14] Christoph Boehme and Gerald Lucovsky. J. Non-Cryst. Solids **299**, 1157 (2002).
- [15] Martin A. Green, *Solar Cells* (Prentice-Hall, Inc., USA, 1982), pp.161-164.

A Study on the Optimization of the SiN_x:H Film for Crystalline Silicon Solar Cells

Kyung Dong Lee, Young Do Kim, Shailendra S. Dahiwale, Hyunpil Boo, Sungeun Park,
Sung Ju Tark, and Donghwan Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713

(Received October 27, 2011, Revised November 14, 2011, Accepted November 28, 2011)

The Hydrogenated silicon nitride (SiN_x:H) using plasma enhanced chemical vapor deposition is widely used in photovoltaic industry as an antireflection coating and passivation layer. In the high temperature firing process, the SiN_x:H film should not change the properties for its use as high quality surface layer in crystalline silicon solar cells. Initially PECVD-SiN_x:H film trends were investigated by varying the deposition parameters (temperature, electrode gap, RF power, gas flow rate etc.) to optimize the process parameter conditions. Then by varying gas ratios (NH₃/SiH₄), the hydrogenated silicon nitride films were analyzed for its optical, electrical, chemical and surface passivation properties. The SiN_x:H films of refractive indices 1.90~2.20 were obtained. The film deposited with the gas ratio of 3.6 (Refractive index=1.98) showed the best properties in after firing process condition. The single crystalline silicon solar cells fabricated according to optimized gas ratio (R=3.6) condition on large area substrate of size 156×156 mm (Pseudo square) was found to have the conversion efficiency as high as 17.2%. Optimized hydrogenated silicon nitride surface layer and high efficiency crystalline silicon solar cells fabrication sequence has also been explained in this study.

Keywords : Silicon nitride, Process window of PECVD, Passivation, Reflectance, Field effect

* [E-mail] solar@korea.ac.kr