

## 가스비와 두께 가변에 따른 실리콘질화막의 특성

박제준\*, 김진국\*\*, 이희덕\*, 강기환\*\*\*, 유권종\*\*\*, 송희은\*\*\*

\*충남대학교 대학원 전자·전파·정보통신공학과(pjj6216@naver.com, hdlee@cnu.ac.kr),

\*\* 충북대학교 대학원 반도체공학과(jinkuk\_kim@kier.re.kr)

\*\*\*한국에너지기술연구원(ghkang@kier.re.kr, y-gj@kier.re.kr, hsong@kier.re.kr)

### Properties of Silicon Nitride Deposited by LF-PECVD with Various Thicknesses and Gas Ratios

Park, Je-Jun\*, Kim, Jin-Kuk\*\*, Lee, Hi-Deok\*,  
Kang, Gi-Hwan\*\*\*, Yu, Gwon-Jong\*\*\*, Song, Hee-eun\*\*\*,

\*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(ghkang@kier.re.kr, y-gj@kier.re.kr, hsong@kier.re.kr)

#### Abstract

Hydrogenated silicon nitride deposited by LF-PECVD is commonly used for anti-reflection coating and passivation in silicon solar cell fabrication. The deposition of the optimized silicon nitride on the surface is elemental in crystalline silicon solar cell. In this work, the carrier lifetimes were measured while the thicknesses of SiN<sub>x</sub> were changed from 700 Å to 1150 Å with the gas flow of SiH<sub>4</sub> as 40 sccm and NH<sub>3</sub> as 120 sccm. The carrier lifetime enhanced as the thickness of SiN<sub>x</sub> increased due to improved passivation effect. To study the characteristics of SiN<sub>x</sub> with various gas ratios, the gas flow of NH<sub>3</sub> was changed from 40 sccm to 200 sccm with intervals of 40 sccm. The thickness of SiN<sub>x</sub> was fixed as 1000 Å and the gas flow of SiH<sub>4</sub> as 40 sccm. The refractive index of SiN<sub>x</sub> and the carrier lifetime were measured before and after heat treating at 650 °C to investigate their change by the firing process in solar cell fabrication. The index of refraction of SiN<sub>x</sub> decreased as the gas ratios increased and the longest carrier lifetime was measured with the gas ratio NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> of 3.

Keywords : 반송자 수명(Carrier lifetime), 반사방지막(Anti-reflection coating), 실리콘질화막(SiN<sub>x</sub>), 태양전지(Silicon solar cell), PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)

#### 1. 서 론

결정질 실리콘 웨이퍼는 surface와 bulk에 많은 결함들을 가지고 있다. 이러한 결함들

은 외부에서 입사한 광자들로 인해 생성된 전자와 정공을 재결합시키고 그 결과로 태양 전지 효율 감소의 원인이 된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 일반적인 방법으로 태양전

지 제작시 수소가 포함된 실리콘질화막을 PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)장비를 사용하여 실리콘 웨이퍼에 증착하게 된다. 실리콘질화막 내에 있는 수소들은 결정질 실리콘 웨이퍼에 있는 결함들을 보완하여 전자와 정공의 재결합을 방지함으로써 반송자 수명을 증가시키는 역할을 한다. 또한 실리콘질화막은 위에서 언급한 passivation 효과 외에도 반사방지의 목적으로 사용된다. 본 연구에서는 이러한 실리콘질화막의 두께와 가스비 가변을 통해 반송자 수명을 측정함으로써 막의 passivation 특성에 대하여 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 SiNx 증착 조건 및 측정기기

실험에 사용된 시료는 표면이 polishing된 두께 600-700  $\mu\text{m}$ 이고 비저항 3-7  $\Omega\text{-cm}$ 인 6인치 p형 실리콘 웨이퍼를  $4 \times 4\text{cm}^2$ 로 절단하여 사용하였다. 웨이퍼는 30초간 10% HF 용액에서 표면 산화막을 제거한 후 200 kHz(300 W) LF Power를 사용하는 PECVD 시스템을 이용하여 수소가 포함된 실리콘질화막 증착을 위해 사용되었다. 증착 시 챔버 압력은 1.2 Torr, 기판 온도는 450  $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다. 실리콘질화막의 굴절률과 두께는 J.A.Woollam Co.,Inc.의 V-VASE로 측정하였고 반송자 수명은 Sinton instruments의 WCT-120으로 측정하였다.

### 2.2 실리콘질화막 두께에 따른 반송자 수명 측정

실리콘질화막 두께에 따른 반송자 수명의 변화를 알아보기 위하여  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{NH}_3$ 의 가스량을 각각 40 sccm과 120 sccm으로 고정시킨 상태에서 실리콘질화막의 두께를 700  $\text{\AA}$ 부터 1150  $\text{\AA}$ 까지 가변하였다. 막 증착 후 두께에

따른 반송자 수명을 측정하였다.

자세한 실험 조건은 표1에 나타내었다.

표 1. 실리콘질화막 두께 가변에 따른 실리콘 웨이퍼의 반송자 수명 변화 실험조건

Substrate temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	450		
Working pressure(Torr)	1.2		
Gas flow (sccm)	$\text{SiH}_4$	$\text{NH}_3$	Ar
	40	120	1000
Plasma frequency(kHz)	200		
LF power (W)	300		
Thickness ( $\text{\AA}$ )	700 ~ 1150		

2.3 가스비 가변에 따른 반송자 수명 측정  
가스비 가변에 따른 효과를 알아보기 위해 실리콘질화막의 두께는 1000  $\text{\AA}$ ,  $\text{SiH}_4$  가스량은 40 sccm으로 고정한 후  $\text{NH}_3$  가스의 유량을 40 sccm부터 200 sccm까지 40 sccm 간격으로 증가시켰다. 즉 가스의 유량비 ( $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ )를 1에서 5까지의 범위로 변화시켰다. 그 후 반송자 수명을 측정하고 650  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열처리를 한 뒤 다시 반송자 수명을 측정하였다.

표 2.  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비

$\text{SiH}_4$ (sccm)	$\text{NH}_3$ (sccm)	Ratio ( $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ )
40	40	1
	80	2
	120	3
	160	4
	200	5

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘질화막 두께에 따른 반송자 수명의 변화를 보여준다. 실리콘질화막의 두께가 증가할수록 반송자 수명도 증가하였는데 이는 실리콘질화막의 두께가 증가할수록 막 내에 포함되어 있는 수소의 양이 증가하여 이에 따라 실리콘 웨이퍼의 surface passivation 효과가 상승함으로써 반송자 수명 역시 증가한 것으로 여겨진다.

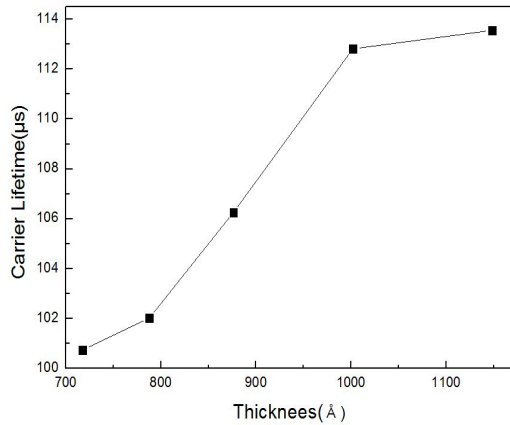


그림 1. 실리콘질화막 두께에 따른 실리콘 웨이퍼의 반송자 수명

그림 2는 실리콘질화막 두께에 따른 반송자 수명의 영향을 최소화 하고자 박막두께는 1000+50 Å로 고정하고 가스비( $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ )를 1에서 5까지의 범위로 가변하면서 반송자 수명을 측정하였다. 가스비 1에서 가스비 2로 가변될 때 큰 폭의 반송자 수명 증가를 확인할 수 있었고 가스비가 3일 때 가장 높은 반송자 수명을 보였다. 이후 가스비가 증가할수록 반송자 수명은 감소됨을 알 수 있었다.

가스비가 증가하면 N-H 결합 밀도 역시 증가하고 반대로 Si-H 결합 밀도는 감소한다. Si-H 결합 밀도와 N-H 결합 밀도는 반송자 수명에 영향을 미치므로[1] 가스비가 3일 때 두 결합 밀도가 최적화되어 반송자 수명이 가장 높게 나타난 것으로 여겨진다.

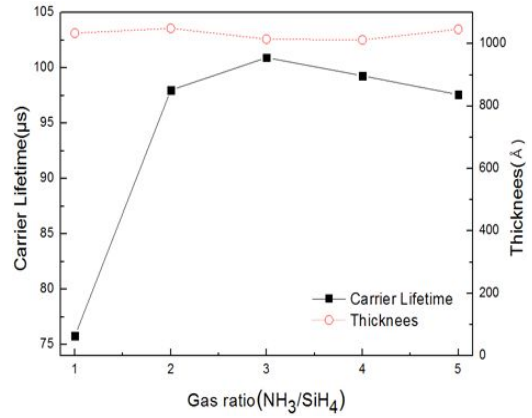


그림 2. 가스비에 따른 반송자 수명

그림 3은 표2의 다섯 가지 가스비 조건으로 실리콘질화막을 증착하고 650 °C 온도에서 열처리를 하고 난 후의 반송자 수명이다. 열처리 전과 후의 반송자 수명은 가스비 3에서 가장 큰 증가를 보였고 모든 가스비 조건에서 열처리 전보다 열처리 후에 반송자 수명이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 실리콘질화막 내에 포함되어 있는 수소들이 열처리 공정 중에 실리콘 웨이퍼 안쪽으로 확산되어 결함들을 보완함으로써 반송자 수명이 증가한 것이다.

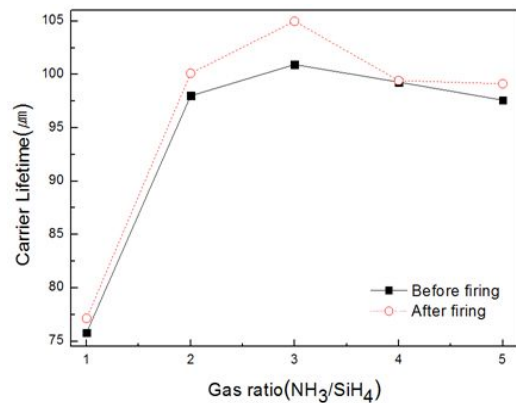


그림 3. 실리콘질화막이 증착된 웨이퍼의 열처리 전/후 반송자 수명 변화

그림4는 각각의 가스비에 따른 실리콘질화막의 굴절률과 반송자 수명을 나타낸다. 실

리튬질화막의 굴절률은 식(1)을 만족할 때 최적화된 반사방지막의 역할을 보여준다.

$$n_{SiN_x} = \sqrt{n_{air} \times n_{c-si}} \quad \text{식(1)}$$

$n_{SiN_x}$ 는 실리콘질화막의 굴절률,  $n_{air}$ 는 공기굴절률,  $n_{c-si}$ 는 결정질 실리콘 웨이퍼의 굴절률을 뜻한다. 공기의 굴절률은 1이고 결정질 실리콘의 굴절률은 3.42 ( $\lambda_0 = 630 \text{ nm}$ )이다. 즉 가장 낮은 표면 반사율을 가지는 실리콘질화막의 굴절률은 기준 파장이 630 nm인 경우 1.85로 실리콘질화막 증착 시  $\text{NH}_3$  가스량이 높아야 함을 뜻한다. Passivation 특성의 경우, 가스비가 3 일 때 최대의 반송자 수명을 가지고 광학적 특성의 경우, 가스비가 3( $n=2.02$ )일 때보다 더 커져야 가장 낮은 반사율을 얻을 수 있다. 하지만 가스비가 증가할수록 반송자 수명은 감소하므로 실리콘질화막 증착 시 두 가지 특성을 모두 고려하여 최적화된 조건을 찾아 막을 증착하여야 한다.

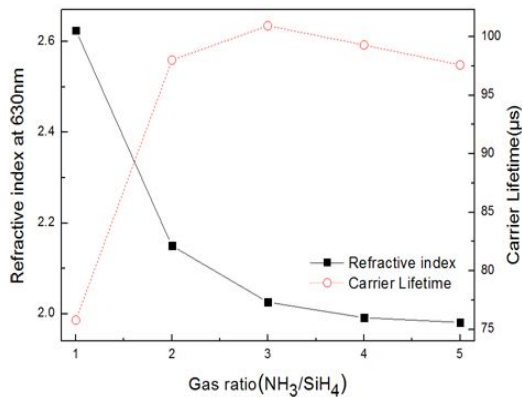


그림 4. 가스비에 따른 굴절률과 반송자 수명

#### 4. 결 론

결정질 실리콘 태양전지 제작 시 반사방지와 passivation 효과를 위해 실리콘질화막

증착은 반드시 필요하다. 이러한 실리콘질화막의 최적화를 위해 증착 시 기판 온도를 450 °C, 챔버 압력을 1.2 Torr,  $\text{SiH}_4$ 의 가스량을 40 sccm 으로 고정시킨 상태에서  $\text{NH}_3$ 의 가스량을 가변하여 120 sccm 일 때 가장 높은 반송자 수명을 얻었다. 이 때의 실리콘질화막의 굴절률은 2.02이었고,  $\text{NH}_3$ 의 가스량이 증가할수록 굴절률은 감소하였다. 식(1)을 통해 가장 낮은 표면 반사율을 얻기 위한 실리콘질화막의 굴절율은 1.85( $\lambda_0 = 630 \text{ nm}$ )이었다. 하지만 이 경우 가장 높은 반송자 수명을 가질 수 없으므로 실리콘질화막 증착 시 반사방지와 passivation 효과의 균형을 맞출 수 있는 조건을 적용하여 태양전지를 제작해야 할 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. Guillermo Santana, Arturo Morales-Acevedo, Optimization of PECVD  $\text{SiN:H}$  films for silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 60 135-142, 2000
2. Wim Soppe, Henk Rieffe, Arthur 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, 2005
3. A.El amrani, I.Menous, L.Mahiou, R.Tadjine, A.Touati, A.Lefgoum, Silicon nitride film for solar cells, Renewable Energy 33 2289 - 2293, 2008
4. Jinsu Yoo, Junghun So, Gwonjong Yu, Junsin Yi, Study on hydrogenated silicon nitride for application of high efficiency crystalline silicon solar cells, Solar EnergyMaterials&SolarCells 95 7 - 10, 2011