

태양전지 응용을 위한 PECVD 실리콘 질화막 증착 및 열처리 최적화

論 文

55C-12-4

PECVD Silicon Nitride Film Deposition and Annealing Optimization for Solar Cell Application

柳 鎭 洙[†] · Kumar Dhungel* · 李 準 信^{**}
(Jinsu Yoo · Suresh Kumar Dhungel · Junsin Yi)

Abstract - Plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) is a well established technique for the deposition of hydrogenated film of silicon nitride (SiNx:H), which is commonly used as an antireflection coating as well as passivating layer in crystalline silicon solar cell. PECVD-SiNx:H films were investigated by varying the deposition and annealing conditions to optimize for the application in silicon solar cells. By varying the gas ratio (ammonia to silane), the silicon nitride films of refractive indices 1.85 - 2.45 were obtained. The film deposited at 450°C showed the best carrier lifetime though the film deposition rate was not encouraging. The film deposited with the gas ratio of 0.57 showed the best carrier lifetime after annealing at a temperature of 800°C. The single crystalline silicon solar cells fabricated in conventional industrial production line applying the optimized film deposition and annealing conditions on large area substrate of size 125 mm×125 mm (pseudo square) was found to have the conversion efficiencies as high as 17.05 %. Low cost and high efficiency silicon solar cells fabrication sequence has also been explained in this paper.

Key Words : Antireflection coatings, Silicon nitride, Annealing, Passivation, Solar cells

1. 서 론

결정질 실리콘 태양전지 제작을 위해 저온(250 - 450 °C) 표면 패시베이션 기술로 이용되는 수소화된 실리콘 질화막(SiNx:H)은 제조원가의 절감을 위한 실리콘 기판재료의 두께 감소에 따른 특성상의 문제점을 해결하기 위해 중요한 영향을 미치는 요소이다. 실리콘 질화막은 강한 기계적 강도, 우수한 유전적 특성, 수분에 의한 부식과 유동적 이온에 대한 우수한 저항력 때문에, 반도체 소자 산업에서 널리 사용되고 있다 [1-2].

수소화된 실리콘 질화막은 반사 방지(anti-reflection) 특성과 함께 표면 패시베이션의 질을 향상시킬 수 있다 [3]. 굴절률(refractive index) 1.9 - 2.3 범위에서 쉽게 변화 가능한 수소화된 실리콘 질화막은 굴절률 1.4 - 1.5 사이의 열적 산화막 보다 효과적인 반사방지막이다. 다수의 수소 원자는 실리콘 재료에 부가적인 벌크 결함 패시베이션을 제공하고 결과적으로, 태양전지 효율을 개선시킨다고 예측되는 실리콘 질화막이 증착되는 동안 플라즈마에서 생성된다 [4-7].

본 논문에서는 수소화된 실리콘 질화막 증착 및 표면 패시베이션과 반사방지막으로서의 급속열처리(rapid thermal processing) 효과를 조사하기 위해, 사일렌(SiH₄)과 암모니아(NH₃)의 가스비와 열처리 온도를 가변하여 굴절률, 반사도,

소수 반송자 수명도, 푸리에 변환 적외선 스펙트럼, 광전류 전압을 측정함으로써 실리콘 태양전지 제작에 적용하기 위한 최적의 전기적, 화학적, 광학적 특성을 가진 수소화된 실리콘 질화막을 연구하였다.

2. 실험방법

PECVD 시스템은 수평의 실린더형 석영(quartz) 튜브와 저항열을 이용한 열전도 방식의 수직형 흑연(graphite) 전극을 사용하여 동시에 40장의 웨이퍼를 증착이 가능하며, 대면적 증착을 위한 우수한 균일도를 확보할 수 있도록 설계되었다. 모든 샘플은 비저항 10 - 20 Ω-cm의 (100) P-type, 두께 500 - 550 μm 및 고정된 크기(2 × 2 cm)의 초크랄스키 웨이퍼를 이용하여 수행되었고, RCA(Radio Corporation of America) 세정을 이용하여 웨이퍼 표면의 오염물을 제거하였다. 본 실험에서의 수소화된 실리콘 질화막 증착 조건은 기판온도와 가스비에 중요성을 두었고 모든 증착조건에서 표 1에 나타난 바와 같이, 전력 및 공정 압력을 각각 250 W, 970 - 975 mTorr로 고정하였다. 최적의 증착 온도를 획득하기 위해, 가스비 R (R = NH₃ / SiH₄ + NH₃)을 0.57로 고정하고, 150 - 450 °C로 가변 하였다. 또한 획득한 증착 온도를 고정하고 가스비 R을 0.5 - 0.79로 가변하여 박막의 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 그림 1은 수소화된 실리콘 질화막의 급속 열처리 공정을 위한 시스템으로써, 결정질 실리콘 태양전지 제작시 BSF(back surface field)와 저항 접촉 형성을 위해 수행되는 고온의 firing 조건에 의한 SiNx 박막의 특성 평가를 위해 600 - 900 °C의 온도에서 1분간

[†] 교신저자, 正會員 : 成均館大學 情報通信工學部 博士課程
E-mail : jsyoo@joy.skku.ac.kr

* 非會員 : 成均館大學 情報通信工學部 博士課程

** 正會員 : 成均館大學 情報通信工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2006年 10月 10日

最終完了 : 2006年 11月 2日

수행하였다. 그림에서와 같이, 챔버내에 세 가지(N_2 , H_2 , Air) 종류의 가스 주입이 가능하고, 수냉식이며, 12개의 텅스텐 할로겐 램프가 열원(Heating source)으로 장착되어 있다. 기판온도, 가스비 및 열처리 조건에 따라 획득된 수소화된 실리콘 질화막의 두께와 굴절률은 분광 분석용 엘립소메터(Spectroscopic Ellipsometer)에 의해 측정되었고, 우수한 패시베이션에 영향을 미치는 표면 재결합 속도(Surface recombination velocity)를 유추하기 위한 Effective 소수 반송자 수명도는 마이크로파 광 전도성 감쇠(Microwave Photo Conductance Decay) 기술을 이용한 LTA-330A에 의해 분석되었다. 또한 가스비 및 열처리온도에 따른 수소의 결합(Si-H, H-N) 변화는 퓨리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Bruker IFS66V/S)에 의해 관찰한 후 수소 함유량을 계산하였다.

태양전지 제작을 위해, 125×125 mm(pseudo square) 크기의 단결정 실리콘 웨이퍼를 이용하였고, 알칼리 에칭에 의해 웨이퍼 절단시 발생하는 표면 손상을 세정하였다. 또한 세정된 웨이퍼는 도펀트 소스로써 $POCl_3$ 를 이용하여 면저항 $40 - 45 \Omega/\text{square}$ 범위에서 도핑 공정이 수행 되었고, 도핑된 웨이퍼는 열적 산화막 패시베이션과 측면 분리후 PECVD를 이용하여 굴절률 2.24, 두께 720 \AA 의 수소화된 실리콘 질화막을 증착하였다. 마지막으로, 금속 전극 형성을 위해 스크린 프린터를 이용하여 전면, 후면에 각각 Al, Ag paste를 인쇄하였고 금속 열처리 공정으로 동시 소결시켰다. 제작된 결정질 실리콘 태양전지의 전기적 특성 평가를 위해 광전류전압(light current-voltage)을 측정하였다.

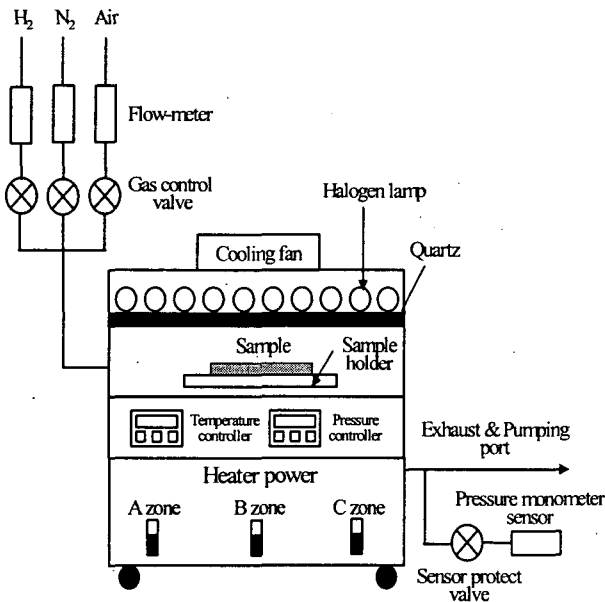


그림 1 수소화된 실리콘 질화막의 금속 열처리 공정을 위한 시스템
Fig. 1 RTP (rapid thermal processing) system for $SiNx:H$ thin films

표 1 $SiNx$ 박막 증착을 위한 실험 조건.

Table 1 Experimental condition for deposition of $SiNx$ thin films.

Deposition Temperature ($^{\circ}C$)	150 - 450		
Annealing Temperature ($^{\circ}C$)	500 - 900		
Gas flow (sccm)	SiH_4	NH_3	Ar
	30 - 70	70 - 110	1000
Power (W)	250		
Working pressure (mTorr)	970 - 975		
Thickness (\AA)	730 ± 10		

3. 실험결과 및 고찰

Ling는 증착온도의 증가는 박막 밀도, 굴절률을 증가시키고, 에칭비와 수소 결합 용량을 감소에 영향을 미치고 있음을 설명했다 [8]. 그림 2는 증착 온도에 변화에 따른 증착률 및 굴절률(refractive index)를 나타낸 것으로써, 증착 조건은 모든 온도에서 SiH_4 (60 sccm), NH_3 (80 sccm), Ar (1000 sccm)을 고정시켰다. 온도가 $150 - 450 \text{ }^{\circ}C$ 으로 증가하는 동안 증착률은 $141 \text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $97 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 감소하고 있음을 알 수 있었고, 굴절률의 경우 $250 \text{ }^{\circ}C$ 에서 급격히 증가했으나, 그 이상의 온도에서는 2.1 - 2.24로 나타났다. 이러한 결과를 통하여, 증착 온도의 증가에 의한 $SiNx$ 박막의 표면 밀도가 증착률 및 굴절률에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

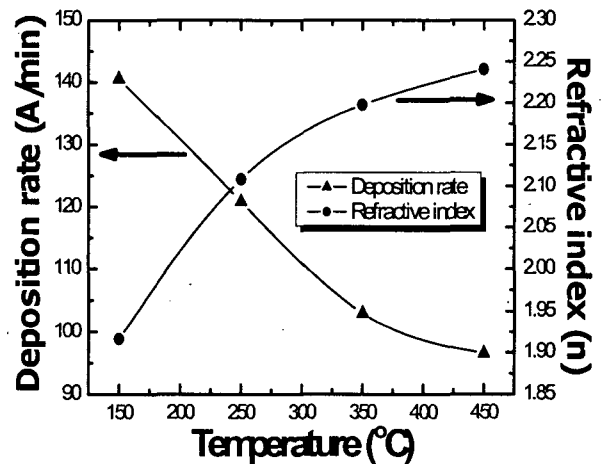


그림 2 증착 온도에 따른 증착률 및 굴절률 변화
Fig. 2 Variation of deposition rate and refractive index as the function of deposition temperature.

effective 반송자 수명(τ_{eff})는 벌크 반송자 수명(τ_{bulk})과 표면 재결합 속도(S_{eff})에 의존하고 W를 웨이퍼 두께라 할 때, 식 (1)과 같이 상호 관계를 정의 한다 [9].

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

모든 샘플이 τ_{bulk} 에 대해 동일하게 높은 값을 나타낸다고 가정하면, 산출된 τ_{eff} 은 다양한 수소화된 실리콘 질화막의 표면 패시베이션 특성을 위한 측정으로서 사용될 수 있다. 그림 3은 150 - 450 °C 인 온도범위에서의 벌크 반송자 수명 τ_{bulk} 를 나타낸 것이다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 150 °C 온도에서 τ_{eff} 값은 13 μ s로 측정되었으나, 450 °C에서는 40 μ s로 증가했다. 따라서 증착 온도가 증가할 경우, 표면 및 벌크 패시베이션이 개선과, 표면 재결합 속도를 감소시키는데 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

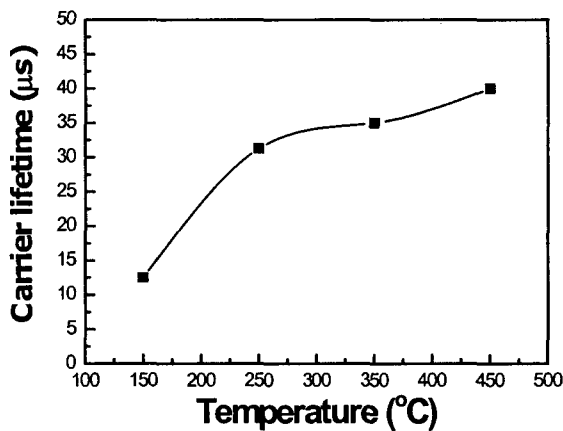


그림 3 150 - 450 °C 온도 범위에서 증착된 SiNx 박막의 Effective 반송자 수명
 Fig. 3 Effective carrier lifetime (τ_{eff}) of SiNx films deposited at a temperature range of 150 - 450 °C.

PECVD 의해 증착된 수소화된 실리콘 질화막의 후 열처리(post-annealing) 기술은 굴절률, 박막 밀도 및 결합된 수소 용량과 같은 수소화된 실리콘 질화막 특성을 변화시킬 수 있다. 예를 들어, Brown은 굴절률 1.85인 수소화된 실리콘 질화막의 열처리에서 굴절률 증가 및 박막 두께와 수소 결합의 감소를 설명했고, Bruyere는 수소화된 실리콘 질화막의 열적 안정도는 결합된 수소 총용량이 감소될 때 증가한다는 것을 발견했다 [10, 11]. Szweda는 일반적인 열적 열처리와 flash-lamp 열처리가 굴절률을 증가시키고, 수소화된 실리콘 질화막의 두께를 감소시킴을 알아냈다. 부가적으로, 급속 열처리 (rapid thermal annealing, RTA)은 확산 및 게터링과 같은 반도체 공정을 위한 일반적인 방식의 열처리보다 더 효과적임을 제안했다.

그림 4는 가스비 R의 변화에 따라 증착된 수소화된 실리콘 질화막을 500 - 900 °C 온도에서 텅스텐 할로젠램프를 광원으로 이용하여 모든 샘플을 질소 분위기에서 동일한 조건으로 1분간 급속 열처리(rapid thermal annealing) 공정 후 굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라, 수소화된 실리콘 질화막의 굴절률은 증가하였고, R의 작을수록 즉, SiH₄ 함유량이 높을수록 굴절률의 증가폭이 크게 나타났다. 그 결과, R = 0.5일 때 굴절률은 2.46에서

2.73, R = 0.79일 때 1.86에서 1.87로 나타냄으로써 가스비 R이 클수록 굴절률의 변화폭이 적은 것으로 보아 열에 대한 광학적 안정도가 우수하다는 것을 알 수 있었다.

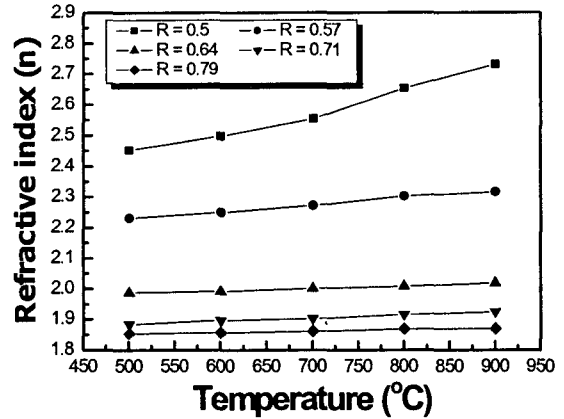


그림 4 가스비 R의 변화에 의해 다른 굴절률을 가진 수소화된 실리콘 질화막의 열처리 효과.
 Fig. 4 Annealing Effect of SiNx:H films with different refractive index by change of gas ratio R.

또한 그림 5로부터 굴절률의 증가는 급속 열처리에 의한 수소화된 실리콘 질화막의 두께 감소가 원인임을 발견하였는데, 증착온도 450 °C에서 가스비 R의 변화에 따라 증착된 초기 굴절률 1.85(R = 0.79), 1.9(R = 0.71), 2.05(R = 0.64), 2.24(R = 0.57), 2.45(R = 0.5)인 수소화된 실리콘 질화막이 900 °C에서 열처리 후 각각 20Å, 25Å, 41Å, 60Å, 106Å 만큼 두께 변화가 굴절률이 증가할수록 높게 측정되고 있으므로 미루어 굴절률의 변화폭과 두께의 감소는 비례적 관계가 존재함을 알 수 있었다.

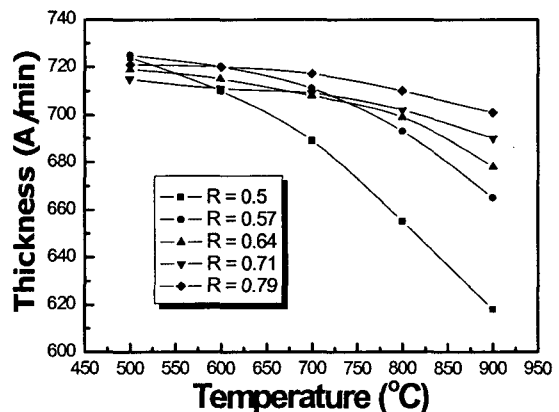


그림 5 가스비 R의 변화에 의해 다른 굴절률을 가진 수소화된 실리콘 질화막의 급속 열처리 후의 박막 두께의 변화.
 Fig. 5 Variation on the thickness of SiNx:H films with different refractive index by change of gas ratio R after rapid thermal Annealing.

수소화된 실리콘 질화막에서, 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transformation infrared)로 측정 가능한 주요 진동 모드는 850 cm^{-1} 에서의 Si-N 결합, N-H 결합을 위한 1200 cm^{-1} 부근에서의 bending 모드와 3360 - 3460 cm^{-1} 부근에서의 stretching 모드, 또한 Si-H 결합을 위한 650 cm^{-1} 부근에서의 wagging 모드와 2100 - 2150 cm^{-1} 부근에서의 stretching 모드이다. 지금까지의 연구에서, 3340, 1170 cm^{-1} 에서의 N-H 결합과 관련되고, Si-N 결합과 연관된 850, 465 cm^{-1} 에서의 기본 결합과 함께 2170, 630 cm^{-1} 에서 Si-H 결합에 의해 발생하는 다른 흡수 결합들은 발견되었다 [12]. Si-H 및 N-H 결합 농도는 다음의 식을 이용하여 2170 및 3340 cm^{-1} 부근에 중심이 있는 흡수도 최고점의 적분에 의해 추측할 수 있다. 그 결과, 가스 비 R이 증가함에 따라 Si-H 결합 농도 $1.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 에서 $2.92 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 에 감소했고, N-H 결합 농도는 $4.84 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 에서 $4.07 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 증가하고 있었으며, 수소 총 결합 농도는 $1.89 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 에서 $4.36 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 로 증가하고 있음을 그림 6 을 통하여 알 수 있었다.

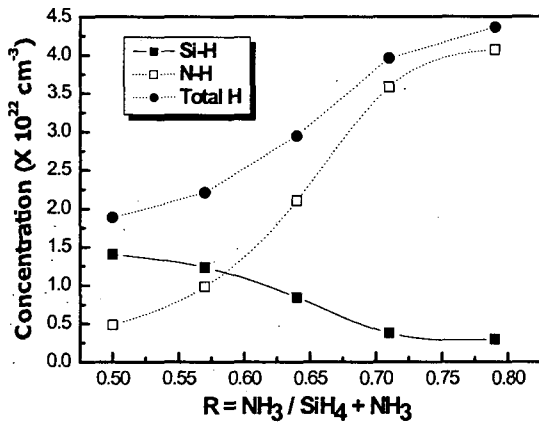


그림 6 가스비 R ($R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4 + \text{NH}_3$)에 의한 Si-H, N-H 및 수소 총 결합의 농도 변화
 Fig. 6 Variation in the concentration of Si-H, N-H and total hydrogen bonds with the gas ratio R ($R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4 + \text{NH}_3$)

그림 7은 열처리 온도에 따른 가스 비 R인 SiN_x 박막의 effective 반송자 수명 (τ_{eff})을 나타낸 것이다. 모든 조건의 수소화된 실리콘 질화막은 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 τ_{eff} 가 최고치를 보였고, 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 Si과 결합하는 H의 감소로 인해 τ_{eff} 가 급격히 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한 R = 0.5 인 경우, as-deposited 박막의 τ_{eff} 특성에 비해 열처리 후 변화가 둔화되고 있었고, 가스 비 R = 0.79에서 증착된 수소화된 실리콘 질화막은 전체 열처리 온도 범위에서 가장 최저의 τ_{eff} 이 관찰되었다. 따라서 Si-rich 또는 n-rich는 높은 effective 반송자 수명에 적절치 않으므로 표면 재결합 속도를 감소시키는데 유용하지 않다고 사료된다. 본 실험을 통해 태양전지 제작에 응용하기 위한 고온 열처리 조건을 수반하는 수소화된 실리콘 질화막의 가스비 R = 0.57 이었고, 이 조건에서의 τ_{eff} 가 114 μs 임을 알 수 있었다.

그림 8은 최적화된 동시 소결 조건을 이용하여 제작된 태양전지의 광전류전압 특성 곡선을 나타낸 것으로서, 변환효

율 (Eff), Fill factor (FF), 단락 회로 전류 (I_{sc}), 개방 회로 전압 (Voc) 값이 각각 17.05 %, 0.77, 5.32 A, 0.614 V로 나타났다. 상업적 생산라인에서 제작된 태양전지의 이러한 특성은 최적화된 급속 열처리 공정 후 획득된 수소화된 실리콘 질화막의 우수한 표면 및 벌크 패시베이션을 나타낸다.

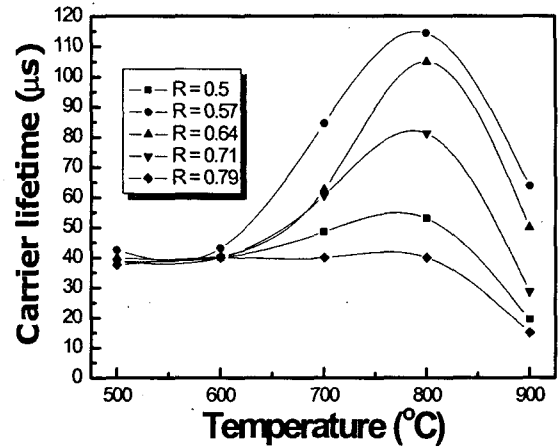


그림 7 급속 열처리 공정을 이용한 열처리 온도에 따른 수소화된 실리콘 질화막의 Effective 반송자 수명 (τ_{eff}) 변화.

Fig. 7 Variation of effective carrier lifetime (τ_{eff}) as the function of annealing temperature using RTA (rapid thermal Annealing)

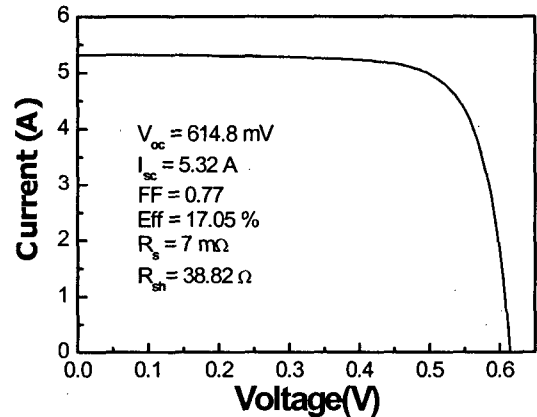


그림 8 최적화된 증착 및 열처리 조건으로 획득한 수소화된 실리콘 질화막을 이용하여 제작된 대면적(125 × 125 mm) 단결정 실리콘 태양전지의 광전류전압 특성

Fig. 8 Illuminated Current-Voltage characteristics of the single crystalline silicon solar cell fabricated on large area (125 × 125 mm) pseudo square substrate applying the $\text{SiN}_x\text{:H}$ film of the best deposition and annealing condition.

4. 결 론

본 논문에서는 결정질 실리콘 태양전지 제작에 적용할 우수한 반사방지막 및 표면 패시베이션 효과를 위한 수소화된 실리콘 질화막의 증착 및 열처리 조건을 연구하였으

며, 대면적 (125 × 125 mm) 결정질 태양전지의 광전류전압 (Illuminated Current-Voltage) 특성을 분석한 결과, 17.05 %의 변환효율을 획득할 수 있었다.

굴절률 범위가 1.85 - 2.45의 수소화된 실리콘 질화막은 가스비 R ($R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4 + \text{NH}_3$)과 증착 온도를 가변하여 획득하였고, 최적의 증착 온도는 450 °C 임을 알 수 있었다. 또한 가스비 R의 증가에 따라 굴절률이 감소하였고, 수소 총 결합 농도는 증가하였다.

급속 열처리 효과에 있어서, 가스비 R이 증가함에 따라 온도 가변에 대한 굴절률 및 박막 두께 변화율이 비례적으로 감소하고 있음을 알 수 있었다. 태양전지 제작에 응용하기 위한 고온 열처리 조건을 수반하는 수소화된 실리콘 질화막은 Effective 소수 반송자 수명도에 의해 가스비 R = 0.57, 열처리 온도 800°C 이었고, 이 조건에서의 τ_{eff} 가 114 μs 임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] Lauinger T, Schmidt J, Aberle AG, and Hezel R, "Record low surface recombination velocities on 1 Ω cm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation", Applied Physics Letters. Vol. 68, pp. 1232-1234, 1996.

[2] Hezel R, and Jaeger K, "Low temperature surface passivation of silicon for solar cells", J. Electrochem. Soc. Vol. 136, pp. 518 1989.

[3] C. Leguijt, P. LoK Igen, J. A. Eikelboom, A. W. Weeper, F. M. Schuurmans, W. C. Sinke, P. F. A. Alkemade, P. M. Sarro, C. H. M. Maree, L. A. Verhoef, "Low temperature surface passivation for silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 40, pp. 297, 1996.

[4] A D. S. Ruby, W. L. Wilbanks, and C. B. Fleddermann, Proceedings of the World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii 1335 (IEEE, New York, 1994)

[5] W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen, and W. M. V. D. Wijgert, "Influence of deposition temperature, gas pressure, gas phase composition, and RF frequency on composition and mechanical stress of plasma silicon nitride layers" J. Electrochem. Soc. Vol. 132, pp. 893 1985.

[6] J. Kim, J. Hong, and Soo Hong Lee, "Application of PECVD SiNx films to screen-printed multicrystalline solar cell" J. Korean Phys. Soc. Vol. 44, pp. 479, 2004.

[7] Ji Youn Lee, Soo Hong Lee, "Application of various surface passivation layers in solar cells", J. Korean Phys. Soc. Vol. 45, pp. 558, 2004.

[8] C. H. Ling, C. Y. Kwok, and K. Prasad, "Silicon nitride films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) of SiH4/NH3/N2 Mixtures : some physical properties", Jpn. J. Appl. Phys. Lett. Vol. 25, pp. 1490-1494 1986.

[9] Stefaan De Wolf, Guido Agostinelli, and Guy Beaucarne, "Influence of stoichiometry of direct

plasma-enhanced chemical vapor deposited SiNx films and silicon substrate surface roughness on surface passivation", Journal of Applied Physics. Vol. 97, pp. 063303-4, 2005.

[10] W. D. Brown and M. A. Khaliq, "The effects of rapid thermal annealing on the properties of plasma-enhanced chemically vapor deposited silicon nitride", Thin Solid Films Vol. 186, pp. 73-85, 1990.

[11] J. C. Bruyere, B. Reynes, C. Savall, and C. Roch, "Annealing of silicon nitride thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with helium dilution", Thin Solid Films Vol. 221, pp. 65-71, 1992.

[12] Guillermo Santana, and Arturo Morales-Acevedo, "Optimization of PECVD SiN:H films for silicon solar cells" Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 60, pp. 137, 2000.

저 자 소 개



유진수 (柳 鎭 洙)

1971년 5월 15일 생. 2000년 성균관대 정보통신공학부 졸업. 2002년 동 대학원 정보통신공학부 졸업(석사). 현재 동 대학원 박사과정

Tel : 031-299-6570
 Fax : 031-290-7159
 E-mail : jsoo@joy.skku.ac.kr



Suresh Kumar Dhunge

1966년 2월 2일 생. 1990년 Tribhuvan University(네팔) 물리학과 졸업. 1993년 동대학원 물리학과 졸업(석사). 현재 성균관대학교 정보통신공학부 박사과정

Tel : 031-299-6570
 Fax : 031-290-7159
 E-mail : suresh@joy.skku.ac.kr



이준신 (李 準 信)

1962년 12월 7일 생. 1989년 성균관대 전기공학과 졸업. 1991년 State University of New York 졸업(석사). 1994년 동대학원 졸업(공학박사). 2002년~현재 성균관대 정보통신공학부 교수

Tel : 031-290-7139
 Fax : 031-290-7179
 E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr