

## PECVD의 주파수 조건에 따른 SiN<sub>x</sub>막 증착

최정호 · 노시철 · 정종대 · 서화일<sup>†</sup>

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학과

## The Silicon Nitride Films according to The Frequency Conditions of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Jeong-Ho Choi, Si-Cheol Roh, Jong-Dae Jung and Hwa-Il Seo<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dept. of Electrical & Electronic & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

### Abstract

The silicon nitride (SiN<sub>x</sub>) film for surface passivation and anti-reflection coating of crystalline silicon solar cell is very important and it is generally deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). PECVD can be divided into low and high frequency method. In this paper, the SiN<sub>x</sub> film deposited by low and high frequency PECVD method was studied. First, to optimize the SiN<sub>x</sub> film deposited by low frequency PECVD method, the refractive index was measured by varying the process conditions like SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> gas rate, and RF power. When SiH<sub>4</sub> gas rate was increased and NH<sub>3</sub> gas rate was decreased, the refractive index was increased. The refractive index was also increased with RF power decline. Second, to compare the characteristics of the low and high frequency PECVD SiN<sub>x</sub> film, the refractive index was measured by varying NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> gas ratio and RF power and the minority carrier lifetime of before and after high temperature treatment process was also measured. The refractive index of both low and high frequency PECVD SiN<sub>x</sub> film was decreased with increase in NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> gas ratio and RF power. After high temperature treatment process, the minority carrier lifetime of both low and high frequency PECVD SiN<sub>x</sub> film was increased and increased degree was similar. The minority carrier lifetime of low frequency PECVD SiN<sub>x</sub> was increased from 11.03 μm to 28.24 μm and that of high frequency PECVD SiN<sub>x</sub> was increased from 11.60 μm to 27.10 μm.

**Key Words** : Low and high frequency PECVD, SiN<sub>x</sub> film, Refractive index, Minority carrier lifetime

### 1. 서 론

지속적인 유가 상승률 및 지구온난화 문제로 인하여 전세계적으로 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 중에서도 태양광에너지를 이용하여 전기에너지를 발생시키는 태양전지에 대한 연구가 다양한 측면에서 이루어지고 있다[1-4].

전체 태양전지 산업에서 80% 이상의 시장 점유율을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양전지의 경우 효율을 개선하고 제조 단가를 절감하는 것이 현재까지 가장 큰 이슈이다. 따라서 이를 해결하기 위하여 표면조직화(texturing), 반사방지막(anti-reflection coating, ARC),

전후면 금속 전극 재료 및 구조, 표면 패시베이션(surface passivation) 등 다양한 측면에서의 연구가 이루어지고 있다[1-4].

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)를 이용한 실리콘 질화막(silicon nitride, SiN<sub>x</sub>) 증착 방식은 결정질 실리콘 태양전지 산업에서 반사방지막 및 표면 패시베이션막 증착 공정에서 일반적으로 가장 많이 사용된다[1-4].

PECVD를 이용한 SiN<sub>x</sub>막 증착 방법에는 사용하는 주파수 세기에 따라 400 KHz의 저주파 방식과 13.56 MHz의 고주파 방식 등이 있다. 이 중에서 400 KHz의 저주파 PECVD 방식을 많이 사용하고 있는데, 이는 막질과 패시베이션 효과에서 우수한 장점을 가지고 있기 때문이다. 하지만 최근에는 막증착 속도 및 챔버 세정

<sup>†</sup>E-mail : hiseo@koreatech.ac.kr

등 양산 측면에서 강점을 가지는 13.56MHz의 고주파 PECVD 방식에 대한 관심이 높아지고 있으며, 표면 패시베이션 효과 또한 저주파 PECVD 방식과 견주어 크게 차이가 나지 않는다는 연구 결과들이 발표되고 있다[4-6].

본 논문에서는 먼저 저주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막 증착 공정의 최적화를 진행한 후 저주파 및 고주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막의 특성을 비교 분석 하였다. 저주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막 증착 조건 최적화를 위해  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  가스 및 radio frequency (RF) power에 따른 굴절률(refractive index, RI) 및 균일성(uniformity) 변화를 측정하였고, 저주파 및 고주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막의 특성 비교를 위해  $\text{SiN}_x$ 막 증착시 사용되는  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비 및 RF power의 세기를 가변하여 그에 따른 굴절률을 측정하였다. 또한 고온열처리 공정 전후의 소수캐리어수명(minority carrier lifetime, lifetime)을 비교 및 분석 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 저주파 PECVD $\text{SiN}_x$ 막의 증착 공정 최적화

실험에는 4 inch CZ <100> p-type 단결정 실리콘 반도체 웨이퍼를 사용하였다.

웨이퍼의 자연산화막을 제거하기 위하여 5% HF 용액에 10초 동안 처리 하였다.

$\text{SiN}_x$ 막의 굴절률 및 균일성을 최적화하기 위하여  $\text{SiH}_4$  가스를 27~53 sccm,  $\text{NH}_3$  가스를 160~240 sccm,  $\text{N}_2$  가스를 240~380 sccm, RF power를 300~515 W로 가변하여 실험을 진행하였다.  $\text{SiN}_x$ 막의 굴절률 및 균일성은 Ellipsometer 장비를 이용하여 측정하였다.

### 2.2. 저주파 및 고주파 PECVD $\text{SiN}_x$ 막의 특성 비교

저주파 및 고주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막을 비교 분석하기 위하여  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비 및 RF power에 따른 굴절률과 고온열처리 공정에 따른 lifetime 변화를 측정하였다.

#### 2.2.1 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ 가스비 및 RF power에 따른 굴절률 변화

실험 2.1과 동일한 웨이퍼를 사용하여 실험을 진행하였다.

$\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비를 2~6, PF power의 세기를 300~515 W로 조절하여 저주파 및 고주파 PECVD 방식으로 웨이퍼 전면에  $\text{SiN}_x$ 막을 증착하였다. 각각의 조건에 따라 증착된  $\text{SiN}_x$ 막의 굴절률은 Ellipsometer 장비를 이용하여 측정하였다.

#### 2.2.2 고온열처리 공정에 따른 lifetime 변화

Fig. 1은 고온열처리 공정에 따른 저주파 및 고주파 PECVD 방식으로 증착한  $\text{SiN}_x$ 막의 lifetime 변화를 파악하기 위한 실험 순서이다. Fig. 2는 샘플 구조를 나타낸다.

실험에는  $70 \times 70 \text{ mm}^2$  CZ <100> p-type 단결정 실리콘 태양전지 웨이퍼를 사용하였다.

웨이퍼를 30% KOH 용액에 약 6분동안 saw damage removal (SDR) 후, KOH + IPA + DI water 혼합 용액을 사용하여 texturing공정을 수행하였다. Diffusion furnace 장비로  $\text{POCl}_3$ 소스를 샘플 표면에 도핑하여 이미터층을 형성하고, 도핑 과정에서 생긴 phosphorous silicate glass (PSG)를 DHF용액으로 제거 하였다.  $\text{SiN}_x$ 막을 2.1과 2.2에서의 실험 결과를 통하여 얻은 저주파 및 고주파 PECVD 방식의 최적화된 공정 조건을 이용하여 샘플 양면에 증착하였다. 이후 belt furnace 장비를 이용하여  $975^\circ\text{C}$ 에서 고온열처리를 실시하였다.  $\text{SiN}_x$  막 증착 이후 각각의 공정마다 quasi-steady-state photo-conductance (QSSPC) 장비를 사용하여 lifetime을 측정하였다.

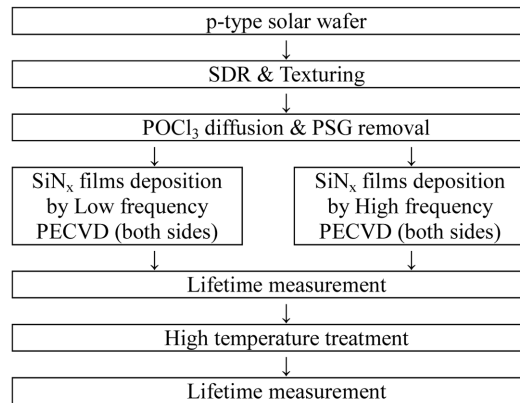


Fig. 1. The experiment sequence for characteristics of the  $\text{SiN}_x$  films according to high temperature treatment process.

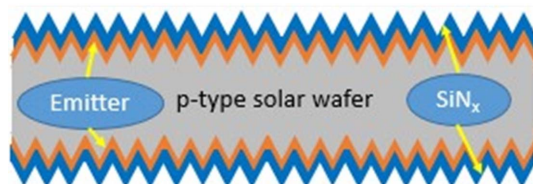


Fig. 2. Sample structure.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 저주파 PECVD SiN<sub>x</sub>막의 증착 공정 최적화

SiN<sub>x</sub>막의 굴절률 변화를 통하여 저주파 PECVD 방식의 공정 조건을 최적화 하였다.

Fig. 3은 SiH<sub>4</sub> (27~53 sccm), NH<sub>3</sub> (160~240 sccm), N<sub>2</sub> (240~380 sccm) 가스량 및 RF power (300~515 W)

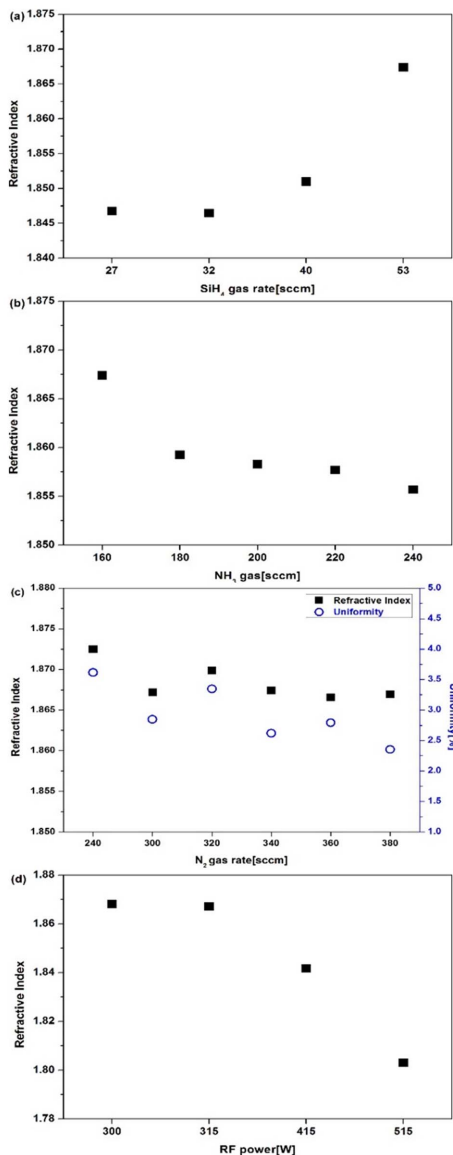


Fig. 3. The refractive index of the SiN<sub>x</sub> film deposited by low frequency PECVD according to SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> gas rate, and RF power. (a) SiH<sub>4</sub> gas rate, (b) NH<sub>3</sub> gas rate, (c) N<sub>2</sub> gas rate, (d) RF power

에 따른 굴절률 변화를 나타낸다.

실험 결과 SiH<sub>4</sub> 가스량이 27sccm 일 때 SiN<sub>x</sub>막의 굴절률이 1.85, 53 sccm 일 때 1.87 이었으며, NH<sub>3</sub> 가스량이 160 sccm 일 때 1.87, 240 sccm 일 때 1.86 이었다. 또한 N<sub>2</sub> 가스량이 240 sccm 일 때 굴절률이 1.87, 380 sccm 일 때 1.87 이었으며, RF power가 300 W 일 때 1.87, 515 W 일 때 1.80 이었다. 즉 SiN<sub>x</sub>막의 굴절률은 SiH<sub>4</sub> 가스량이 증가할수록, NH<sub>3</sub> 가스량 및 RF power가 감소할수록 증가하였다.

공정시 공급되는 SiH<sub>4</sub> 가스량이 증가하거나 NH<sub>3</sub> 가스량이 감소할수록 증착되는 SiN<sub>x</sub>막이 Si-rich 상태가 되어 굴절률이 상대적으로 증가 하였으며, 반대로 RF power가 증가할수록 NH<sub>3</sub> 가스 분자의 이온화가 증가하여 SiN<sub>x</sub>막 내부의 N-H bond들이 많아져 굴절률이 감소하였다[4-6].

N<sub>2</sub> 가스량이 증가하더라도 굴절률에는 큰 영향을 주지 않았지만, 공급량이 340 sccm 이상부터 SiN<sub>x</sub>막의 균일성이 3% 이하로 떨어진 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 N<sub>2</sub> 가스의 경우 굴절률보다는 주로 막의 균일성에 크게 작용을 하기 때문이다[4,6].

굴절률의 경우 공급되는 SiH<sub>4</sub> 가스가 53 sccm, NH<sub>3</sub> 가스가 160 sccm, RF power가 300 W일 때 굴절률이 가장 높았으며, N<sub>2</sub> 가스의 경우 공급되는 가스량이 340 sccm 일 때 균일성을 3% 이하로 확보 하면서 가장 높은 굴절률을 보였다.

#### 3.2. 저주파 및 고주파 PECVD SiN<sub>x</sub>막의 특성 비교

##### 3.2.1. NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비 및 RF power에 따른 굴절률 변화

Fig. 4는 NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비에 따른 저주파 및 고주파 PECVD 방식으로 증착된 SiN<sub>x</sub>막의 굴절률을 나타낸다.

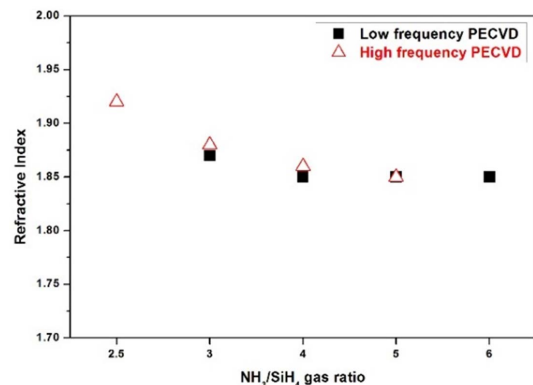


Fig. 4. The refractive index of the SiN<sub>x</sub> film according to NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> gas ratio.

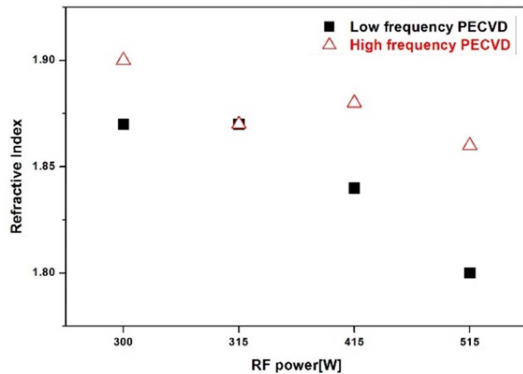


Fig. 5. The refractive index of the  $\text{SiN}_x$  film according to RF power.

$\text{N}_2$  가스는 340 sccm, 기판온도  $400^\circ\text{C}$ , 압력 0.7Torr, 저주파 및 고주파 PECVD 방식의 RF power를 각각 300 W 및 415 W로 설정하여  $\text{SiN}_x$ 막 증착 공정을 진행하였다.

실험 결과 고주파 PECVD 방식은  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비가 2.5일 때  $\text{SiN}_x$ 막의 굴절률이 1.92, 5일 때 1.85이었으며, 저주파 PECVD 방식은 가스비가 2일 때 1.87, 6일 때 1.85이었다. 즉  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비가 감소할수록 저주파 및 고주파 PECVD 방식 모두 굴절률은 증가하였으며, 비슷한 결과값을 보여 주었다.

저주파 PECVD 방식은  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비가 3 미만에서 장비 문제로 인하여 공정을 진행할 수 없었다. 고주파 PECVD 방식은  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비가 2.5 미만일 때 유관상으로  $\text{SiN}_x$ 막의 균일성이 좋지 않았다.

$\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비가 저주파 PECVD 방식의 경우 3일 때, 고주파 PECVD 방식의 경우 2.5일 때 균일성에 문제없이 가장 높은 굴절률을 얻을 수 있었다.

Fig. 5는 RF power에 따른 저주파 및 고주파 PECVD 방식으로 증착된  $\text{SiN}_x$ 막의 굴절률을 나타낸다. 저주파 및 고주파 PECVD 방식 모두  $\text{N}_2$  가스는 340 sccm, 기판온도  $400^\circ\text{C}$ , 압력 0.7 Torr,  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비 3으로 설정하여  $\text{SiN}_x$ 막 증착 공정을 진행하였다.

실험 결과 고주파 PECVD 방식은 RF power가 300 W일 때  $\text{SiN}_x$ 막의 굴절률이 1.9, 515 W일 때 1.86이었으며, 저주파 PECVD 방식은 300 W일 때 1.87, 515 W일 때 1.8이었다. 즉 RF power가 감소할수록 저주파 및 고주파 PECVD 방식 모두 굴절률은 증가하였으며, 고주파 PECVD 방식이 조금 더 높은 결과값을 보여 주었다. 하지만 유관상으로 막의 상태를 확인하였을 때 고주파 PECVD 방식의 경우 415 W 미만, 저주파 PECVD 방식의 경우 300 W 미만에서 균일성

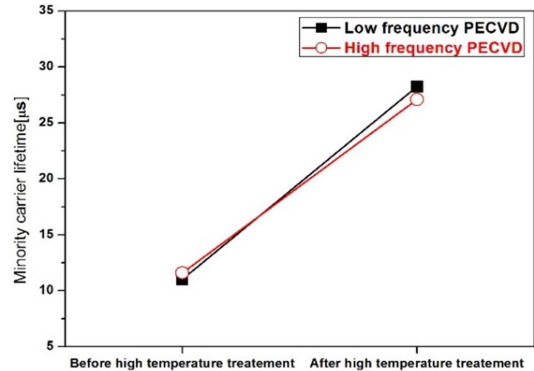


Fig. 6. The minority carrier lifetime of the  $\text{SiN}_x$  film according to high temperature treatment.

이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

RF power가 저주파 PECVD 방식은 300 W일 때, 고주파 PECVD 방식은 415 W일 때 균일성에 문제없이 가장 높은 굴절률을 얻을 수 있었다.

### 3.2.2 고온열처리 공정에 따른 lifetime 변화

Fig. 6은 저주파 및 고주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막의 고온 열처리 전후 소수캐리어수명을 나타낸다.

실험 결과 저주파 PECVD 방식의 경우,  $\text{SiN}_x$ 막의 lifetime이  $11.03 \mu\text{m}$ 에서  $28.24 \mu\text{m}$ 로 증가하였고, 고주파 PECVD 방식의 경우,  $\text{SiN}_x$ 막의 lifetime이  $11.60 \mu\text{m}$ 에서  $27.10 \mu\text{m}$ 로 증가하였다. 즉  $975^\circ\text{C}$ 의 고온 열처리로 인하여 저주파 및 고주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막 모두 lifetime이 3배 정도 증가 하였으며 서로 비슷한 결과값을 보여준다. 이것은  $\text{SiN}_x$ 막 내부에 남아 있던 수소들이 고온 열처리에 의해 웨이퍼 표면 및 내부로 확산된 후 남아있던 결함(defect)들과 결합하였기 때문이다[6]. 그 결과 전자-전공 쌍의 재결합 속도가 감소하여 lifetime이 증가한 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 저주파 및 고주파 PECVD 방식으로 증착된  $\text{SiN}_x$ 막의 특성을 비교하였다.

저주파 및 고주파 PECVD  $\text{SiN}_x$ 막 특성을 비교하기 위하여 공정 압력 및 기판 온도,  $\text{N}_2$  가스를 각각 0.7Torr 및  $400^\circ\text{C}$ , 340sccm으로 고정 후  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비 및 RF power를 가변하여 실험하였다. 그 결과  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비 및 RF power가 증가할수록 굴절률은 감소 하였으며, 이때 감소한 정도 및 결과값은  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  가스비를 가변할 경우 저주파 및 고주파 PECVD

방식 모두 비슷한 결과값을 확인 할 수 있었지만, RF power를 가변할 경우 같은 공정 조건에서 고주파 PECVD 방식이 좀더 높은 굴절률을 보여 주었다. 실험 결과를 통하여 NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비 및 RF power가 저주파는 3 및 300W일 경우, 고주파는 2.5 및 415W일 경우에 유관상으로 가장 균일하고 높은 굴절률을 가지는 SiN<sub>x</sub>막을 증착할 수 있었다. 975°C의 고온 열처리 전후의 lifetime을 비교할 경우, 저주파 및 고주파 PECVD SiN<sub>x</sub>막 모두 고온 열처리로 lifetime이 3배 정도 증가 하였으며, 그 결과값은 서로 비슷하였다. 저주파 PECVD 방식의 경우 SiN<sub>x</sub>막의 lifetime이 11.03 μm에서 28.24 μm로 증가하였고, 고주파 PECVD 방식의 경우 SiN<sub>x</sub>막의 lifetime이 11.60 μm에서 27.10 μm로 증가하였다.

따라서 본 연구를 통해 저주파 및 고주파 PECVD 방식으로 증착된 SiN<sub>x</sub>막의 경우 굴절률 및 소수캐리어 수명이 큰 차이를 보이지 않는다는 것을 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: 1<sup>st</sup> Day – Conference Data Book", Infothe, pp. 9-188, 2011.  
 3. Y. H. Kim, and J. S. Lee, "Introduction to Solar Cell Production", Dooyangsa, pp. 9-313, 2009.  
 4. Zhenhua Li, "Study on HF-PECVD Silicon Nitride Films for Crystalline Silicon Solar Cells", Ph. D. Dissertation, Korea University of Technology and Education, Cheonan, 2011.  
 5. Armin G. Aberle, "Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cell, Vol. 65, pp. 239-248, 2001.  
 6. Jeong-Hwan Kim, Si-Cheol Roh, Jeong-Ho Choi, Jong-Dae Jung, and Hwa-Il Seo, "A study on silicon nitride films by high frequency PECVD for crystalline silicon solar cells", J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology, Vol. 11, pp. 7-11, 2012.

접수일: 2014년 11월 20일, 심사일: 2014년 12월 5일,  
 게재확정일: 2014년 12월 22일