RF 마그네트론 코스퍼터링을 이용한 Si_3N_4 매트릭스 내부의 실리콘 양자점 제조연구

하린 · 김신희 · 이현주 · 박영빈 · 이정철* · 배종성** · 김양도[†]
부산대학교 재료공학부, *한국에너지기술연구원 태양광 연구단,
**한국기초과학연구원 부산센터

Fabrication of Silicon Quantum Dots in Si_3N_4 Matrix Using RF Magnetron Co-Sputtering

Rin Ha, Shinho Kim, Hyun Ju Lee, Youngbin Park, Jung Chul Lee*,
Jong-seong Bae** and Yangdo Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Jangjeon-Dong, Kumjung-Gu, Busan, Korea

*Photovoltaic Research Center, Korea Institute of Energy Research, Jang-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, Korea

**Busan center, Korea Science Institute, Jangjeon-Dong, Kumjung-Gu, Busan, Korea

(2010년 10월 11일 접수 : 2010년 10월 29일 최종수정 : 2010년 10월 29일 채택)

Abstract Films consisting of a silicon quantum dot superlattice were fabricated by alternating deposition of silicon rich silicon nitride and Si_3N_4 layers using an rf magnetron co-sputtering system. In order to use the silicon quantum dot super lattice structure for third generation multi junction solar cell applications, it is important to control the dot size. Moreover, silicon quantum dots have to be in a regularly spaced array in the dielectric matrix material for in order to allow for effective carrier transport. In this study, therefore, we fabricated silicon quantum dot superlattice films under various conditions and investigated crystallization behavior of the silicon quantum dot super lattice structure. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra showed an increased intensity of the 840 cm^{-1} peak with increasing annealing temperature due to the increase in the number of Si-N bonds. A more conspicuous characteristic of this process is the increased intensity of the 1100 cm^{-1} peak. This peak was attributed to annealing induced reordering in the films that led to increased Si-N₄ bonding. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that peak position was shifted to higher bonding energy as silicon 2p bonding energy changed. This transition is related to the formation of silicon quantum dots. Transmission electron microscopy (TEM) and electron spin resonance (ESR) analysis also confirmed the formation of silicon quantum dots. This study revealed that post annealing at 1100°C for at least one hour is necessary to precipitate the silicon quantum dots in the SiN_x matrix.

Key words Si quantum dots, superlattice, silicon nitride, solar cells.

1. 서 론

결정질 실리콘 1세대 태양전지는 안정된 효율과 오랫동안 축적된 연구 성과를 바탕으로 오늘날 태양전지 산업에 주를 이루고 있지만, 원재료인 실리콘 웨이퍼 가격 상승으로 인해 그리드 패리티(grid parity) 달성이 어려운 상황이다. 최근 보고에 따르면, 매년 500 MW 규모로 태양광 발전소를 건설할 때 필요한 생산 비용의 70%를 원재료가 차지한다고 한다.^{1,2)} 이를 개선하기 위한 2세대 태양전지는 박막 증착 기술을 바탕으로 생산비용 절감과 대

면적 공정을 가능하게 하였다. 그러나 결정질 태양전지에 비해 낮은 효율과 열화에 의한 안정성 문제를 가지고 있으며, 특히 열화에 의한 초기 효율에 대한 안정화 효율 감소는 비정질 실리콘 광 흡수층의 필연적인 현상으로 보고되고 있다.³⁾

이러한 문제점을 해결하기 위해서 양자점을 활용한 다중접합 태양전지, MEG (multiple exciton generation), 핫 캐리어 등 새로운 개념을 기반으로 하는 3세대 태양전지가 새롭게 연구되고 있다.^{1,4)} 3세대 태양전지는 풍부하고 독성이 없는 원료를 이용하여 태양전지의 제조단가를 낮추는 동시에 효율 상승을 목표로 한다. 이러한 목표가 이루어졌을 때 생산단가를 US\$ 0.20/Wp까지 줄일 수 있으며, 효율에 있어서 다중 접합 태양전지 경우, 이론적으

[†]Corresponding author
E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr (Y. Kim)

로, 이중접합 일 때 42.5%, 삼중접합 일 때 47.5%까지 향상이 기대 된다.^{1,4-8)}

실리콘 입자 크기가 보어 반경(~ 5 nm) 보다 작아지면 양자 구속 효과가 발생하고, 입자 크기에 따른 밴드 갭 조절이 가능하게 된다.^{9,10)} SiO_2 에 형성된 크기 2 nm 실리콘 양자점을 PL로 측정된 경우 광학적 밴드 갭은 1.7 eV로 보고 되었고, 이는 다중접합 전지 상부 전지로 이용되는 비정질 실리콘의 밴드 갭과 유사한 값을 가진다.¹⁰⁾

실리콘 양자점 초격자 구조를 제조하기 위해서는, 양자점 크기 제어와 층 내에 양자점 밀도가 중요하다. 보고된 바에 따르면, 양자점 크기는 실리콘 조성이 높은 층(silicon rich layer) 두께를 제어하여 조절이 가능하고,¹¹⁻¹⁵⁾ 양자점 밀도는 조성 및 열처리 조건에 영향을 받는다.

본 연구에서는 Si_3N_4 매트릭스 물질을 이용하여 코스퍼터링 방식으로 초격자 박막을 증착하고, 열처리로 양자점 구조를 형성하고 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

초격자 구조 박막 증착을 위하여 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ (100) p-형 Si 웨이퍼와 석영(quartz) 기판을 사용하였다. 기판은 Piranha 세척 용액(5:1 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$)으로 표면 이물질을 제거한 후 탈이온수를 이용하여 세정하고, 고순도 질소(99.999%)를 불어 건조시켰다. 실리콘 웨이퍼는 10% HF 용액에 30초간 담가서 자연 산화막을 제거한 후 사용하였다.

박막 증착 동안 아르곤 가스 유량은 30 sccm, 공정압력 1.5 mTorr, 기판온도는 상온으로 유지 하였다. 먼저 타겟 파워에 대한 실리콘 조성이 높은 SiN_x 층 조성비 x 를 알아보기 위하여 Si_3N_4 타겟 파워를 100 W로 고정 시킨 후 실리콘 타겟 파워를 50~150 W까지 변화 시켜 단위 박막을 제작하였다. 실리콘 타겟 파워에 따른 x 의 조성비는 러더포드 후방산란 분광법(Rutherford backscattering spectroscopy: RBS)로 확인하였다.

초격자 구조는 화학양론적 Si_3N_4 층과 실리콘이 과포화된 SiN_x 층을 교차 증착하여 제조하였다. 각 층의 두께는 증착 시간으로 제어하고, 총 60층 30 사이클 박막을 연속적으로 증착하였다. 기판과 대기로부터 영향을 막기 위해 증착된 박막의 최하층과 최상층에 Si_3N_4 로 된 두터운(20 nm) 버퍼 층과 덮개 층을 쌓았다. 이렇게 형성된 초격자 박막을 알루미늄 튜브 전기로를 이용하여 800~1100°C에서 1~3시간 동안 고순도 질소 분위기로 열처리 하였다.

푸리에 변형 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR)를 이용하여 양자점 형성에 의한 매트릭스의 Si-N 결합구조 변화를 분석하였고, 양자점 형성에 따른 실리콘 땀글링 본드(dangling bond)의 변화를 관찰

하기 위해 전자 스핀 공명(Electron spin resonance: ESR)을 측정하였다. X-선 광전자 분광기(x-ray photoelectron spectroscopy: XPS)를 이용하여 열처리에 따른 실리콘 분자 결합에너지 변화를 측정하여 양자점 형성을 확인하였고, 초격자 박막 내 양자점을 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy: TEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_x$ 초격자 구조에서 실리콘 조성이 높은 층(SiN_x)의 조성비 x 를 알아보기 위해 Si_3N_4 타겟 파워를 100 W로 고정 시킨 후 실리콘 타겟 파워를 50~150 W까지 변화 시켜 SiN_x 단위 박막으로 증착 후, RBS를 측정한 결과이다. 실리콘 타겟 파워가 50 W 일 때, x 는 0.6이고, 실리콘 타겟 파워가 150 W 일 때, x 는 0.35로 나타났다.

Fig. 2는 조성이 서로 다른 단위 박막의 열처리 전과 후 FTIR 스펙트럼이다. 피크 중심은 Si-N 비대칭 스트레칭 모드인 840 cm^{-1} 부근에서 형성되고, 1100°C에서 열처리 후 투과 스펙트럼에 명확한 변화가 관찰된다. 1000~

Fig. 1. RBS spectrum of SiN_x single layer. SiN_x films were deposited with Si and Si_3N_4 target power of (a) 50/100 and (b) 150/100 Watts, respectively.

Fig. 2. FTIR spectra of as deposited and post annealed (a) $\text{SiN}_{0.6}$ and (b) $\text{SiN}_{0.35}$ single layer.

Fig. 3. FTIR spectra of as deposited and post annealed (a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.6}$ and (b) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ superlattice structure.

1100 cm^{-1} 피크는 낮은 강도를 보이다가 1100°C 에서 급격히 성장하는데, 이것은 과포화 되어있던 실리콘이 열처리를 통해 석출되면서 매트릭스의 Si-N 결합에 변화를 주었기 때문이다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 실리콘 조성이 높은 상태의 박막은 N-Si₃ 형태로 결합하고 있으며 $800\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다.¹⁹⁾ 열처리로 실리콘이 석출되면 박막 조성은 질소 농도가 증가하는 방향으로 변화하고 SiN₄ 결합이 증가하게 된다.¹⁷⁾ 또한 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 피크가 성장하는데, 이는 SiN_x 조성이 $1.27 < x < 1.61$ 범위를 가질 때 나타난다.¹⁷⁾

Fig. 3은 조성이 다른 초격자 박막의 열처리 전과 후 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.6}$ 초격자 박막의 경우, 단위 박막의 결과와 같이 Si-N 비대칭 스트레칭 모드의 피크 중심이 840 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있으며, 열처리 후 피크의 강도가 증가하고 있다. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ 초격자 박막도 비슷한 경향을 보이고 있다. 특이한 점은 1100 cm^{-1} 에서 나타나는 피크 강도 변화에 큰 차이를 보이고 있는 것이다. 열처리 후 결정질 실리콘 양자점이 형성되면서 나타나는 피크 강도의 증가는 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.6}$ 초격자 구조에 비하여 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ 초격자 구조에서 뚜렷하게

Fig. 4. ESR spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.6}$ superlattice structure of as deposited and post annealed samples.

관찰되었다. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ 초격자 구조는 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.6}$ 초격자 구조에 비하여 실리콘 농도가 높기 때문에 실리콘 결정의 핵 생성에 필요한 열역학적 에너지가 작다. 따라서 동일한 열처리 조건에서 더 많은 양자점을 형성할

Fig. 5. Si2p XPS spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ superlattice structure of as deposited and post annealed samples.

수 있는 것이다.

Fig. 4는 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.6}$ 초격자 박막의 열처리 전과 후 ESR을 측정한 결과이다. ESR은 비정질 물질에서 덩글링 본드 즉, 끊어진 결합 농도를 분석할 수 있는데,²⁰⁻²²⁾ 이를 통해 실리콘 양자점 초격자 열처리 온도에 따른 구조 변화를 관찰하였다. 열처리 온도 증가에 따라 덩글링 본드 피크 강도가 감소 하였고, 특히, 1000°C 이상에서 피크는 결정질 실리콘 웨이퍼와 유사한 결과를 보였다. 열처리 전 박막은 비정질 실리콘으로 인하여 끊어진 결합이 존재하지만, 고온에서 실리콘 양자점의 결정화가 일어나고, 덩글링 본드의 농도가 줄어든 것으로 보인다. 즉, 덩글링 본드의 감소 관찰을 통해 매트릭스 내부 구조가 비정질에서 결정질로 변하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5은 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ 초격자 박막의 열처리 전과 후 Si2p XPS 스펙트럼 결과이며, Ar^+ 이온으로 표면을 1분간 에칭하여 산화층을 제거하고 관찰 하였다. 문헌에 의하면 Si2p 스펙트럼은 질소 농도가 증가 할수록 높은 결합 에너지 쪽으로 이동하는데, SiN_x 에서 $x=0$ 일 때 99.6 eV에서 $x=1.5$ 일 때, 102.8 eV로 이동한다.²³⁾ 또한, 실리콘의 산화수에 따른 결합 에너지의 위치는 $\text{Si}^0=99.3$ eV, $\text{Si}^{1+}=100.3$ eV, $\text{Si}^{2+}=101$ eV, $\text{Si}^{3+}=101.9$ eV, $\text{Si}^{4+}=103.3$ eV 이다.²⁴⁾ 열처리 전 박막에서는 Si^0 과 Si^{4+} 피크와 함께 Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} 피크가 나타나는데 이것은 열처리 전 박막이 비정질 상태이고, 다양한 결합 구조가 존재하기 때문이다. 반면 열처리 후 매트릭스에서 실리콘이 석출되면 Si-Si 결합 에너지인 Si^0 와 Si_3N_4 에서 Si-N 결합을 형성하는 Si^{4+} 피크가 증가한다. 열처리 온도 증가에 따라 피크는 높은 결합에너지 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다.^{11,23,24)}

Fig. 6은 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ 초격자 박막을 1100°C에서 열처리 한 박막의 TEM 단면 사진이다. 각 층 사이의 서로 다른 밀도 때문에 Si_3N_4 층은 어둡게 보이고, $\text{SiN}_{0.35}$ 층

Fig. 6. TEM images of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ superlattice structure annealed at 1100°C for (a) 1 hr, (b) 2 hrs and (c) 3 hrs.

은 밝게 보인다. Si_3N_4 층과 $\text{SiN}_{0.35}$ 층의 두께는 3~4 nm 이었다. 전체 박막의 두께는 180 nm로 총 60층을 증착하였고, 박막의 최상층과 최하층에 각각 20 nm로 덮개 층과 버퍼층을 쌓았다. 사진에서 보면 열처리로 인하여 경계면이 거칠어진 것을 볼 수 있다. 오른쪽 사진은 같은 박막을 고배율로 확대한 사진인데, 형성 된 양자점은 약 3~4 nm의 크기를 가지며 격자무늬를 통해 ESR 결과와 일치함을 알 수 있었다. 또한, 열처리 시간이 증가 할수록 양자점 밀도가 증가하였고, 양자점 간의 거리 또한 감소하였다. 따라서, 1100°C에서 형성된 초격자 구조가 낮은 온도에서 제조된 박막보다 터널링 확률이 높을 것으로 보인다.²⁵⁾

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 코스퍼터링으로 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_x$ ($x=0.35, 0.6$) 양자점 초격자 박막을 제조하고 열처리 온도에 따른 특성을 분석하였다. RBS를 이용하여 단위박막의 조성을 확인하였고, 이를 기초로 초격자 구조 제

조 및 분석이 진행되었다. FTIR 분석 결과 1100°C에서 Si-N 스트레칭 모드의 급격한 변화가 나타났는데, 이는 실리콘 초격자 구조의 형성과 관련된 것으로 보인다. 또한 ESR을 통해, 열처리 전에는 초격자 박막이 비정질 상태였으나 1100°C 이상 고온에서 양자점 형성으로 인한 상변화가 일어났고, 이는 TEM 결과와 일치한다. TEM을 통해 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_{0.35}$ 초격자 구조 내부에 약 3~4 nm 크기의 실리콘 양자점 형성을 관찰하였고, 1100°C에서 제조된 박막의 경우 양자점 밀도 증가에 따른 양자점 간 거리 감소로 인해 태양전지 적용 시 전하 운송 능력이 높아질 것으로 보인다. Si_3N_4 매트릭스 구조 평가를 통해 실리콘 초격자 구조를 태양전지에 적용하기 위해서는 SiN_x 층의 비교적 높은 실리콘 농도($x < 0.6$)와 1100°C에서 1 시간 이상 열처리 시간이 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2008-0062242).

참고 문헌

1. M. A. Green, Third Generation Photovoltaics : Advanced Solar Energy Conversion, 12th ed., p.2-3, Springer, Berlin, Germany (2006).
2. T. M. Bruton, G. Luthardt, K. -D. Rasch, K. Roy, I. A. Dorrity, B. Garrard, L. Teale, J. Alonso, U. Ugalde, K. Declercq, J. Nijs, J. Szlufcik, A. Rauber, W. Wettling and A. Valleria, Conference Record, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (June/July 1997), Barcelona p.11-16.
3. D. E. Carlson and C. R. Wronski, Top. Appl. Phys., **36**, 287 (1985).
4. J. Nelson, The Physics of Solar Cells, p.289-323, Imperial College Press, London, UK (2003).
5. ARC Photovoltaics Centre of Excellence, 2008 Annual Report, p.69-70 (2009).
6. ARC Photovoltaics Centre of Excellence, 2009 Annual Report, p.77 (2010).
7. E.-C. Cho, M. A. Green, G. Conibeer, D. Y. Song, Y. H. Cho, G. Scardera, S. J. Huang, S. Park, X. J. Hao, Y. D. Huang and L. V. Dao, Adv. Opt. Electron. Microsc., **2007**, 69578 (2007).
8. H. J. Kim, J. Moon, J. S. Cho, S. H. Park, K. H. Yoon, J. Song, B. O and J. C. Lee, Kor. J. Mater. Res., **20**(6), 289 (2010) (in Korean).
9. G. Conibeer, M. A. Green, R. Corkish, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao and D. Mansfield, Thin Solid Films, **516**(20), 6748 (2008).
10. S. W. Park, E. -C. Cho, D. Y. Song, G. Conibeer and M. A. Green, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell., **93**, 684 (2009).
11. E. -C. Cho, S. W. Park, X. J. Hao, D. Y. Song, G. Conibeer, S. C. Park and M. A. Green, Nanotechnology, **19**, 245201 (2008).
12. T. Fangsuwannarak, G. Conibeer, G. Scardera, E. -C. Cho, E. Pink, Y. Huang and M. A. Green, in Proceedings of SPIE, **6415**, 641508 (2006).
13. T. Y. Kim, N. M. Park, K. H. Kim, G. Y. Sung, Y. W. Ok, T. Y. Seong and C. J. Choi, Appl. Phys. Lett., **85**(22), 5355 (2004).
14. D. Y. Song, E.-C. Cho, G. Conibeer, Y. Huang and M. A. Green, Appl. Phys. Lett., **91**(12), 123510 (2007).
15. D. Y. Song, E. C. Cho, G. Conibeer, Y. Huang, C. Flynn and M. A. Green, J. Appl. Phys., **103**(8), 083544 (2008).
16. G. Scardera, T. Puzzer, E. Pink, G. Conibeer and M. A. Green, Proc. of SPIE, **6415**, 641502 (2006).
17. G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer and M. A. Green, J. Appl. Phys., **104**(10), 104310 (2008).
18. D. V. Tsu, G. Lucovsky and M. J. Mantini, Phys. Rev. B Condens. Matter., **33**(10), 7069 (1986).
19. G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubytyj, Phys. Rev. B Condens. Matter., **28**(6), 3234 (1983).
20. J. Kanicki, and W. L. Warren, J. Non-Cryst. Solids, **164-166**, 1055 (1993).
21. W. L. Warren and P. M. Lenahan, Phys. Rev. B Condens. Matter., **42**(3), 1773 (1990).
22. W. L. Warren, C. H. Seager, J. Robertson, J. Kanicki and E. H. Poindexter, J. Electrochem. Soc., **143**(11), 3685 (1996).
23. R. Kärcher, L. Ley and R. L. Johnson, Phys. Rev. B, **30**(4), 1896 (1984).
24. X. J. Hao, E. C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y. S. Shen, S. Huang, Y. D. Huang, G. Conibeer and M. A. Green, Thin Solid Films, **517**, 5646 (2009).
25. G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. -C. Cho, C. -W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav and K. -L. Lin, Thin Solid Films, **511-512**, 654 (2006).