

SiNx passivation에 따른 Solar Cell의 효율향상에 관한 연구

A Study of High-efficiency mc-silicon solar cells for SiNx passivation

고재경, 임동건, 김도영, 박성현, 박중현, 이준신

(Jae-Kyung Ko, Dong-Gun Lim, Do-young Kim, Sung-Hyun Park, Joong-Hyun Park, Jun-Sin Yi)

Abstract

The effectiveness of silicon nitride (SiNx) surface passivation is investigated and quantified. This study adopted single-layer antireflection (SLAR) coating of SiNx for efficiency improvement of solar cell. The silicon nitride films were deposited by means of plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in planar coil reactor. The process gases used were pure ammonia and a mixture of silane and helium. The thickness and the refractive index on the films were measured by ellipsometry and chemical bonds were determined by using an FT-IR equipment. This films obtained were analyzed in term of hydrogen content, refractive index for gas flow ratio (NH_3/SiH_4), and efficiency of solar cell. The polycrystalline silicon solar cells passivated by silicon nitride shows efficiency above 12.8%.

Key Words : Solar cell, SiNx, Passivation, Refractive index, Cell efficiency,

1. 서 론¹⁾

부존자원의 고갈과 환경문제의 대두와 더불어 공해물질 배출에 대한 규제의 강도가 높아지면서, 대체에너지의 개발에 대한 세계 각국의 관심이 높아져가고 있다. 이러한 요구에 부응하여 다양한 에너지원이 연구되고 있으며, 그 중 태양전지는 청정하며 무한하여 미래의 유망한 에너지원으로 주목 받고 있다. 저가의 기판을 사용하여 고효율 실리콘 태양전지를 제작하기 위한 방안중의 하나는 계면 특성이 우수한 반사방지막을 통해 패시베이션(passivation)하는 것이다. 표면에 결함을 줄일 수 있는 수소 패시베이션을 반사방지막에 적용하면 결함이 많은 저가의 기판으로도 높은 효율을 얻을 수 있다. 또한 수소 패시베이션은 스크린 프린팅(Screen printing) 된 전극의 접촉저항을 줄여 충

실도(fill factor)를 개선하기도 한다. 기존의 표면 처리에 사용하던 열산화막은 다결정의 입계 주위와 결정내에서의 산화율이 서로 다르며 패시베이션의 주요 역할을 수행하는 수소 원자를 함유하고 있지 않다. 또한 기존에 반도체 공정에서 사용하는 결정질 실리콘 나이트라이드(Si_3N_4) 박막은 700°C 이상의 고온 공정에서 제조되기 때문에 수소함량이 낮은 뿐만 아니라, 태양전지제작에 적용할 경우 도핑분포도에 변화를 주어 효율이 저하하는 문제가 발생한다. 따라서 저온공정으로 가능한 실리콘 질화 박막에 관한 연구가 태양전지 효율과 바로 직결될 것이다. 실리콘 나이트라이드(SiNx)나 셀룰 옥사이드(CeO_2) 등의 물질들은 반사방지막으로서의 적당한 굴절율을 가지고 있을 뿐 아니라 표면 패시베이션 역할이 뛰어나 반사방지막으로 적용하기에 매우 우수한 물질이다. 본 연구에서는 표면 패시베이션과 동시에 A/R 코팅 효과를 얻기 위해 우수한 패시베이션 특성을 갖는 SiNx를 태양전지의 반사방지막으로 사용하였다. 여러 표면처리 물질 중 SiNx를 선택한 것은 저온공정 가능하고, 높은 수

성균관대학교 정보통신공학부 신소재연구실
(수원시 장안구 천천동 300번지)
Fax: 031-290-7159
E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr

소 농도를 가지며, SLAR(single layer Antireflection) 코팅용으로 사용하기에 적당한 굴절율을 가지기 때문이다. 실험을 통해 NH_3/SiH_4 의 가스비를 조절하여 다양한 굴절률(1.8~2.2)을 갖는 SiN_x 박막을 제조하였다. 또한 모의 실험을 통해 굴절률에 따른 최소 반사율과 최적 두께를 설정하였다. 수소 패시베이션의 영향성을 살펴보기 위해 굴절률에 따른 수소포함 농도를 분석하고, 제작된 태양전지의 효율 변화에 미치는 영향성을 살펴보았다.

2. 실험

본 연구에서는 SiN_x 반사방지막을 증착하는 장치로 planar coil형의 RF(13.56 MHz) PECVD를 이용하였다. 실험에 사용된 다결정 실리콘 웨이퍼(p-type, 0.5~2.0 Ωcm)를 유기물 세척법을 통해 cleaning을 하고 난 후, 자연 산화막 제거를 위해 BHF(buffered HF) 처리를 하였다. 이후에 실리콘 기판에 n+ 도핑(doping)을 하였다. N_2 가스를 flow 가스로 사용한 열처리 노(thermal furnace)에서 도핑을 하였다. 850°C의 온도에서 POCl_3 과 O_2 를 20분간 주입하여 P_2O_5 층을 형성하였다. SiN_x 박막은 NH_3/SiH_4 의 가스비율을 0.5~10.0로 가변하면서 증착하였다. CVD 챔버(chamber) 압력은 45mTorr로 유지하였고, RF power와 기판온도는 각각 200W와 300°C로 고정하였다. SiN_x 박막 증착후 상·하부 전극은 스크린 프린팅을 통해 올린후 thermal furnace에서 550°C의 온도에서 30분간 열처리를 하였다. 가스비 가변에 따른 SiN_x 박막내의 실리콘, 질소, 수소 원자간의 결합구조와 박막내 수소 농도는 Fourier transformation infra red (FT-IR) spectra를 통해 분석하였고, 박막의 두께와 굴절률은 ellipsometer로 측정하였다. 효율 측정을 위하여 Advantest R6243 calibrator를 이용하여 50.0mW/cm²의 입사광을 조사한 후 LIV(Light-Current-Voltage)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 NH_3/SiH_4 의 가스비를 0.5, 1.0, 5로 가변하면서 증착한 SiN_x 박막의 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 적외선 영역에서의 광흡수 측정은 SiN_x 박막내에 함유되어 있는 수소량을 구하거나 실리콘 원자와 질소 원자 사이의 결합 유형을 결정하는데 사용한다. 2160cm⁻¹과 3300cm⁻¹의 영역에서 보여지는 peak는 각각 Si-H stretching bond와 N-H stretching bond이다. 또한 stretching bond에

비해 불안정한 N-H bending bond는 1200cm⁻¹에서 보여진다. 박막내에 수소의 농도는 실리콘과 질소가 수소와 결합을 이루고 있는 과정에서 진동하는 흡수강도로부터 얻어지며, 흡수 peak 위치에서의 흡수도와 Si-H bond의 분자흡수 계수 $5.7 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ 과 N-H bond의 분자흡수 계수 $4.8 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ 을 이용하여 구할 수 있다[1]. NH_3/SiH_4 의 가스비가 증가함에 따라 Si-H bond의 peak는 감소하고 N-H bond의 peak는 증가함을 볼 수 있다.

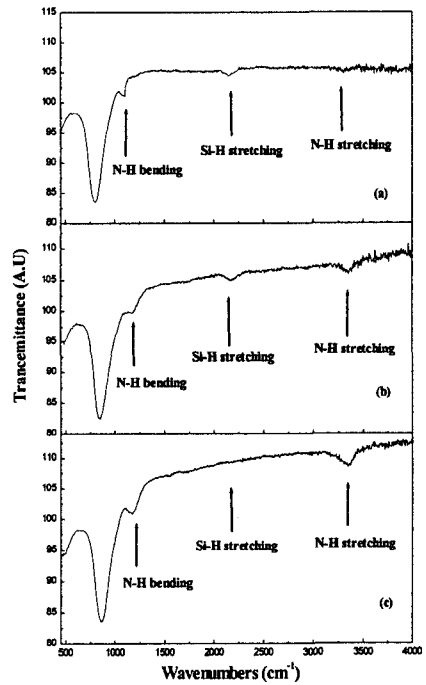


그림 1. 가스비에 따른 FT-IR특성

(a) NH_3/SiH_4 ratio=0.5 (b) 1.0 (c) 5

Fig. 1. FT-IR spectrum for the gas ratio of

(a) NH_3/SiH_4 ratio=0.5 (b) 1.0 (c) 5

그림 2는 FT-IR 스펙트럼을 통해 NH_3/SiH_4 가스비 가변에 따른 Si-H, N-H bond에서의 수소농도와 박막내에 포함된 전체 수소농도를 나타내었다. NH_3/SiH_4 가스비 증가에 따라 Si-H 결합의 수소의 농도가 선형적으로 감소한다. 반면에 N-H 결합을 이루는 수소의 농도는 증가한다. 박막내 전체 수소의 양은 가스비 1일 때 약 24.5%의 높은 수소를 포함하고 있다. 높은 수소의 함유는 결합이 많은 기판을 패시베이션하는 효과에 좋다. 이러한 패

시베이션은 기관표면 영역의 결합을 줄여 태양전지의 효율을 향상시켜 주는 역할을 하게 된다.

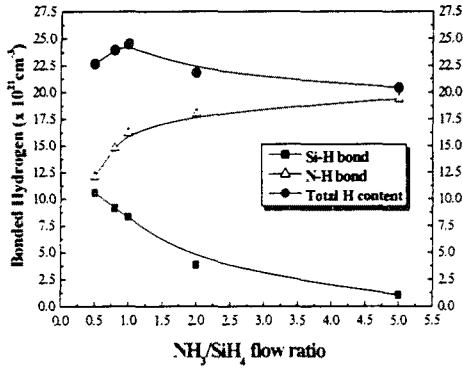


그림 2. NH_3/SiH_4 가스비에 따른 SiN_x 박막내에 포함된 수소 농도

Fig. 2. Hydrogen concentration for the SiN_x film prepared by different NH_3/SiH_4 gas ratio

그림 3은 NH_3/SiH_4 의 가스비를 0.5~10까지 가변하면서 증착한 SiN_x 박막의 굴절률이다. 가스비의 변화에 따라 다양한 굴절률($n=1.73\sim 2.24$)을 갖는 박막을 생성하였다. 가스비가 1.5를 넘어서면서 Si-rich 한 박막이 형성됨을 살펴볼 수 있다. 이처럼 가스비 가변만으로도 반사방지막으로 사용하기에 적합한 굴절률인 1.9~2.3의 결과를 얻어볼 수 있다.

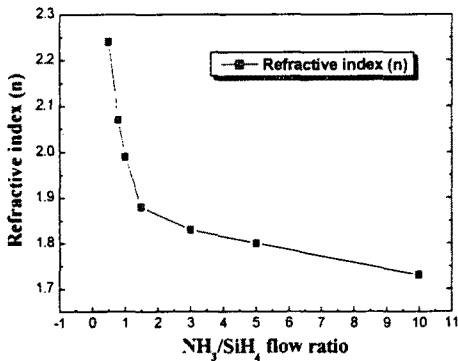


그림 3. NH_3/SiH_4 가스비에 따른 굴절률
Fig. 3. Refractive index as a function of gas ratio

표 1은 굴절률에 따라 실리콘, 질소 원자와 결합을 이루고 있는 수소농도를 나타낸 것이다. 굴절률이 증가함에 따라 Si-H 결합의 농도가 증가하고, 반대로 N-H 결합의 농도는 감소한다. SiN_x 박막내에 포함하고 있는 전체 수소량은 굴절률이 1.99일 때 $2.45 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 로 가장 많은 수소를 포함하고 있다.

표 1. 굴절률에 따른 Si-H, N-H 결합내에 함유된 수소 농도.

Table 1. Hydrogen concentration in Si-H, N-H bonds for the SiN_x film prepared by different refractive index.

굴절률(n)	Si-H bond (cm^{-3})	N-H bond (cm^{-3})	Total H content (cm^{-3})
1.80	1.05×10^{22}	1.21×10^{22}	2.05×10^{22}
1.88	3.83×10^{21}	1.48×10^{22}	2.18×10^{22}
1.99	8.31×10^{21}	1.62×10^{22}	2.45×10^{22}
2.09	9.14×10^{21}	1.80×10^{22}	2.39×10^{22}
2.24	10.57×10^{21}	1.94×10^{22}	2.27×10^{22}

그림 4는 굴절률에 따른 SiN_x 박막의 두께와 반사율을 모의 실험을 통해 최적화한 것이다. 반사방지막은 상층에서 반사된 빛과 하층에서 반사된 빛이 서로 상쇄간섭(destructive interference)을 일으키도록 한다. 반사방지막의 두께와 굴절률 값을 정해지는 제한된 범위의 파장에서만 최저 반사율을 갖는다. 따라서 반사방지막을 제작할 경우 사용되는 물질의 두께와 굴절률을 이론적으로 최적화하는 작업이 선행되어야만 한다. 단층 구조의 반사방지막의 경우 굴절률에 따라 최소값을 가지는 반사율과 최적 두께를 구할 수 있다[2].

$$R = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (1)$$

위 식에서 대기중의 굴절률($n_0=1$), SiN_x 의 굴절률(n_1 =가변 데이터), 실리콘 기관의 굴절률($n_2=3.85$)의 값을 나타낸다. 모의실험 결과 9.41%의 가장 낮은 반사율을 갖는 굴절률은 1.99일 때 나타나며, 600Å의 최적 두께를 갖는다. 모의 실험으로 최적화된 SiN_x 의 박막 두께를 태양전지에 적용하여 제작하였다.

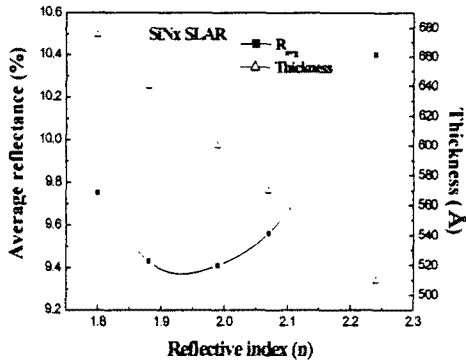


그림 4. 굴절률에 따른 최적두께와 반사율
 Fig. 4. Optimum thickness and reflectance for reflective index

표 2는 모의 실험을 통해 최적화된 두께로 SiNx 박막을 태양전지에 증착하여 제작된 소자의 효율을 측정한 결과이다. 굴절률이 1.99일 때 최소의 직렬저항 성분을 가지며, 이에 따라 71%의 가장 좋은 충실도(Fill Factor: FF)를 갖는다.

표 2. 굴절률에 따른 태양전지 특성
 Table 2. Properties for reflective index

refractive index(n)	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	P _M (mWcm ⁻²)	FF (%)
1.80	27.5	0.599	10.68	64.89
1.88	26.5	0.596	10.63	67.29
1.99	27.0	0.591	11.49	71.98
2.09	25.5	0.593	10.65	70.30
2.24	26.5	0.594	10.13	64.31

그림 5는 굴절률에 따른 최고 효율과 최저 효율을 비교하여 나타낸 것이다. 그림 5와 표 1을 비교하여 살펴보면 2.24의 굴절률에서의 직렬저항 성분이 가장 크게 나타나 10.7%의 낮은 효율을 보이고 있다. 반대로 낮은 직렬저항 성분을 갖고, 높은 충실도를 갖는 1.99의 굴절률에서는 12.8%의 효율을 갖는다. 이것은 모의 실험을 통해 가장 낮은 반사율을 갖는 굴절률과 실제 제작된 소자에서 측정된 효율의 향상이 일치함을 보여준다.

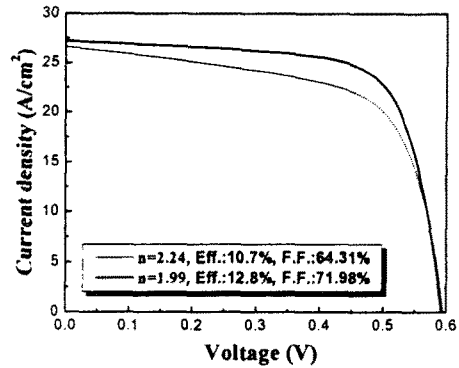


그림 5. 반사방지막을 올려 제조된 태양전지의 최저효율과 최고효율의 비교
 Fig. 5. Compare the high efficiency with low efficiency

4. 결 론

본 연구에서는 태양전지에 SiNx의 패시베이션의 특성에 따른 효율 변화를 살펴보았다. NH₃/SiH₄의 가스비 가변에 따라 1.80~2.24의 굴절률을 갖는 박막 특성을 이용하여 굴절률과 수소포함 농도에 따른 태양전지의 효율을 측정하였다. 태양전지 제작에 모의 실험을 통해 앞서 굴절률에 따라 최적 두께와 반사율을 구하였다. 모의 실험 결과 1.99의 굴절률을 가질 때 가장 낮은 9.41%의 반사율을 보였다. 또한 박막내 수소의 함유량이 기관과 박막간의 패시베이션의 역할을 하면서 계면 특성에 커다란 영향을 미치는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다. 또한, 12.8%의 가장 높은 효율을 나타내는 실험조건에서 24.5%의 높은 수소를 포함하고 있었다. 이와 같은 결과를 통해 기관 표면에서 패시베이션의 역할을 하는 SiNx의 수소포함 농도가 태양전지 효율에 미치는 영향성을 살펴볼 수 있었다.

참고 문헌

- [1] W. Lanford, "Hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride", J. Appl. Phys. 49(4), p. 2473, 1978.
- [2] J. Zhao and Martin A. Green "Optimized Antireflection Coating for High-Efficiency Silicon Solar Cells", IEEE, Vol. 38, No. 8, p. 1925, 1991.