

60MHz PECVD법에 의한 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 저온증착 및 태양전지 응용

이정철, 정연식, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준, 권성원*, 임평수*
한국에너지기술연구원 태양광연구센터, 한국과학기술원*

Microcrystalline Silicon Thin-film($\mu\text{c-Si:H}$) and Solar Cells
prepared at Low Temperature by 60MHz PECVD

J. C. Lee, Y. S. Chung, S. K. Kim, K. H. Yoon, J. Song, I. J. Park, S. W. Kwon, K. S. Lim
KIER Photovoltaic Research Center, KAIST*

Abstract - This paper presents the deposition of $\mu\text{c-Si:H}$ thin-film and fabrication of a solar cell by VHF-PECVD method. The $\mu\text{c-Si:H}$ thin films and pin-type solar cells are fabricated using multi-chamber cluster tool system. A 7.4% conversion efficiency was achieved from $\mu\text{c-Si:H}$ thin film solar cells with total thickness less than $5\mu\text{m}$. The physical characteristic was measured by Raman spectroscopy, Solar cell characteristic was measured under AM1.5 illumination.

1. 서 론

현재 상용화되며 세계 태양전지 시장의 80% 이상을 차지하고 있는 기판형 실리콘(single c-Si 또는 multi c-Si wafer) 태양전지의 근원적인 문제점은 실리콘 웨이퍼의 원재료 가격이다[1]. c-Si 태양전지는 300 ~ 400 μm 의 두께로 제조되나 태양전지에서 광(光)을 흡수하여 전기를 생산하는데 필요한 실리콘의 두께는 50 μm 면 충분하다. 그러나 ingot으로부터 실리콘 웨이퍼를 절단하는 과정에서 300 μm 이하로는 절단이 어려워 차후 공정에 있어 파손의 우려가 있어 그 이하 두께로는 태양전지 제조가 불가능하다.

c-Si 웨이퍼형 태양전지가 갖는 이러한 문제점을 해결하기 위해 유리나 같은 저가의 기판 위에 Si 박막(thin-film: 1~3 μm)을 증착하여 태양전지를 제조하는 기술이 1980년대부터 본격적으로 연구되었다[2,3]. 대표적인 예로 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막 태양전지는 유리나 같은 저가의 기판 위에 두께 1 μm 이하의 비정질 실리콘 박막을 진공 증착하여 태양전지를 제조하는 기술로서 태양전지를 구성하는 Si의 두께를 줄일 수 있지만 제조된 태양전지는 c-Si 태양전지에 비해 효율이 낮고 빛에 오래 동안 노출되었을 때 태양전지의 특성이 열화되는(Staebler - Wronski Effect) 근원적인 문제점이 있어 20여년이 지난 현재까지도 완전히 해결하지 못하고 있다. a-Si:H 박막 태양전지의 낮은 효율과 안정성 문제의 근원은 광 흡수층인 Si 박막이 비정질(amorphous)이기 때문으로 전문가들은 분석하고 있다.[4]

따라서 비정질의 Si 박막 대신 결정질(crystalline) Si 박막을 광 흡수층으로 사용하여 태양전지를 제작할 경우 효율은 c-Si 웨이퍼 태양전지의 수준으로 높이고 태양전지의 제조가격은 a-Si 박막 태양전지 수준으로 낮출 수 있는 장점이 있다[5]. 그러나 태양전지의 제조가격을 낮추고 고효율을 얻기 위해서는 저가의 기판(유리나 플라스틱 기판 등)위에 500 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 고품질의 결정질 실리콘 박막증착 기술이 반드시 선행되어야 하며, 외국의 연구사례를 살펴보면더라도 이 부분에 대한 연구가 지난 10여년 동안 지속되고 있다. 본 연구에서는 60MHZ PECVD를 이용하여 $\mu\text{c-Si:H}$ 실리콘 박막을 증착하고 특성을 분석하였으며, 총 두께 5 μm 이하의 pin 구조 태양전지를 제작하여 단위 박막 조건

에 따른 특성을 분석하였다.

2. 실험

그림 1은 제작된 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 태양전지의 구조를 나타낸 것이다. $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 증착을 위해 textured ZnO:Al/glass(25 mm \times 25 mm)를 사용하였으며, 기판 온도가 원하는 값에 도달하고 반응실의 진공도가 10^{-5} Torr일 때 SiH_4 과 H_2 (99.99999%)가스를 반응실로 주입하고 압력을 원하는 값으로 조절하였다. H_2 가스 내부에 함유된 산소가 반응실로 유입되는 것을 최대한 줄이기 위하여 H_2 정제기(purifier)를 MFC(가스 흐름 조절장치) 전단에 설치하였다. 반응실의 압력이 원하는 값에 도달한 후 플라즈마를 발생시켜 p $\mu\text{c-Si:H}$, i $\mu\text{c-Si:H}$ 및 n a-Si:H 막을 서로 다른 반응실에서 순차적으로 적층하였다. 제작된 태양전지는 solar simulator(Oriel)를 사용하여 AM 1.5에서 측정하였다.

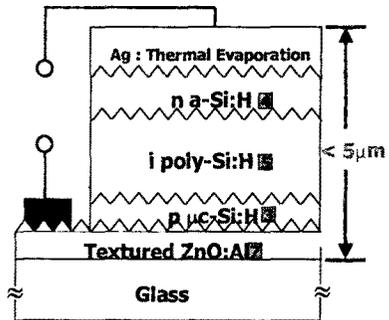


그림 1. $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 태양전지의 구조.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SiH_4 농도에 따른 태양전지의 개방전압, 단락 전류 밀도, 충전율, 효율의 특성변화를 나타낸 것이다. 개방전압은 SiH_4 농도($\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)$) 증가와 함께 선형적으로 증가하여 6% SiH_4 농도에서 약 0.55 V의 값을 가졌다. 반면 단락전류 밀도는 개방전압과 반대로 감소하여 태양전지의 효율은 SiH_4 농도 5%에서 약 6.6%의 최고 값을 나타내었다.

그림 3은 태양전지의 SiH_4 농도에 따른 외부 양자효율(EQE : External Quantum Efficiency)을 a-Si:H 태양전

지와 비교해 나타낸 것이다. a-Si:H 태양전지가 800 nm의 파장까지의 photon flux에 응답을 보이는 반면, μ c-Si:H 박막 태양전지는 적외선 영역(800 nm 이상)의 photon 에너지에도 응답을 나타내고 있다. 파장범위 800 nm 이상(1.55 eV 이하)에서 μ c-Si:H 박막의 흡수계수가 단결정(c-Si)에서처럼 a-Si:H에 비해 높고 광학적 밴드갭 또한 1.1 eV(a-Si:H은 약 1.7 eV임)로 낮아 800 nm 이상의 파장에서도 응답을 보이는 것으로 해석된다. 반면, 700 nm 이하의 파장에서는 a-Si:H 태양전지가 μ c-Si:H에 비해 높은 응답특성을 보이는데, 이는 a-Si:H 태양전지에 사용된 p층이 a-Si:H로써 μ c-Si:H 태양전지에 사용된 p μ c-Si:H에 비해 광학적 밴드갭이 커 높은 응답특성을 보인 것으로 분석된다. 따라서 μ c-Si:H 박막 태양전지가 높은 단락전류 밀도를 갖기 위해서는 IR(800 nm 이상) 영역에서 응답특성을 최대한 증가시켜야 하는데, SiH₄ 농도에 따라서는 큰 변화를 보이지 못하였다. 일반적으로 800 nm 이상의 파장범위에서 태양전지의 응답은 i층의 결정특성에 좌우되는 것으로 문헌에서는 보고하고 있다. 따라서 제작된 태양전지의 실리콘 박막 부분에 대해 Raman 측정을 하여 i층의 결정특성을 분석하였다.

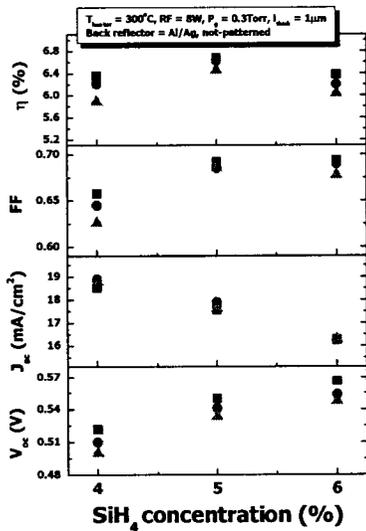


그림 2. SiH₄ 농도에 따른 태양전지의 동작 특성

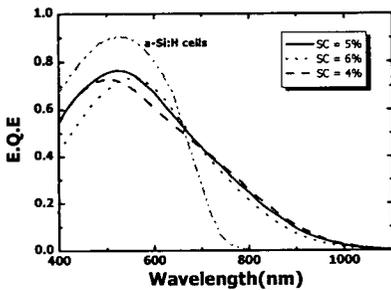


그림 3. SiH₄ 농도에 따른 다결정 박막 태양전지와 a-Si:H 태양전지의 외부 양자효율 비교

그림 4는 태양전지의 SiH₄ 농도에 따른 Raman 스펙트럼을 비교해 나타낸 것이다. 태양전지가 n a-Si:H

(20nm)/i μ c-Si:H(1000nm)/p μ c-Si:H(20nm)/TCO/Glass의 구조로 되어 있어 Raman 측정에 있어 n층과 p층이 영향을 줄 수는 있으나 그 두께가 i층에 비해 매우 얇으므로 그림에서 나타난 Raman 스펙트럼은 i층에 의한 것으로 분석할 수 있다. SiH₄ 농도가 4에서 6 %로 증가하자 520 cm⁻¹ 부근의 Raman peak이 감소하여 6 %에서는 결정체적분율이 급격히 감소함을 볼 수 있다. 결정체적분율은 60 % (SiH₄ 농도 4 %), 50 % (5 %), 30 % (6 %)로 각각 구해졌는데, 그림 2에서 SiH₄ 농도 증가에 따른 단락전류 밀도 감소현상이 실리콘 막의 결정체적분율 감소에 의한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 결정체적분율이 높은 실리콘 막(SiH₄ 농도 4 %)을 사용한 태양전지의 장파장에서 외부 양자효율이 낮고 SiH₄ 농도 5, 6 %와 유사하게 나타난 것에 관한 정확한 원인분석이 현재로서는 이루어지지 않았다.

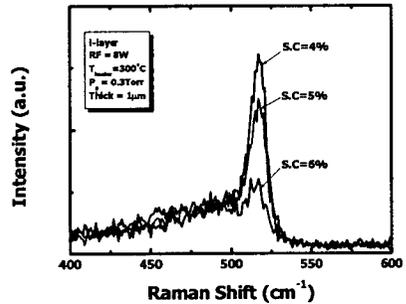


그림 4. SiH₄ 농도에 따라 제작된 태양전지 중 실리콘 박막의 Raman 스펙트럼 비교.

앞서 살펴본 태양전지의 i층이 모두 1 μ m의 두께로 제작되었는데, 두께를 증가시킬 경우 태양전지의 동작특성 변화를 관찰하기 위하여 다음의 실험을 수행하였다. 먼저, SiH₄ 농도 5 %에서 i층을 증착하고 두께를 1.0 - 2.5 μ m로 증가시켰으며, 다른 조건은 일정하게 유지하였다. 그림 5에 i층 두께에 따라 제작된 태양전지의 개방전압, 단락전류 밀도, 충전율, 효율을 각각 나타내었다. 개방전압은 두께 증가와 함께 감소하며, 단락전류 밀도는 i층의 두께가 1.0 μ m에서 1.5 μ m로 증가할 때 17.7 mA/cm²에서 18.4 mA/cm²로 증가하였으며 2.5 μ m일 경우 오히려 감소하여 18 mA/cm²의 값을 가졌다. i층의 두께가 1.0 μ m에서 1.5 μ m로 증가할 경우 단락전류 밀도는 증가하나, 그 상승폭이 매우 작으며 2.5 μ m의 두께에서 다시 전류가 감소하는 현상이 나타났다.

태양전지 i층의 증착온도를 300°C에서 500°C로 증가시키며 태양전지를 제작하고 특성변화를 살펴보았다. 그림 6은 기판온도에 따른 태양전지의 개방전압, 단락전류 밀도, 충전율, 효율 특성을 비교해 나타내었다. 기판온도가 300에서 500°C로 증가하자 개방전압은 다소 감소하였으나 그 변화 폭은 크지 않다. 반면, 단락전류 밀도의 경우 기판온도 400°C에서 17.5 mA/cm²의 최고 값을 가지며, 500°C로 온도가 증가하자 14 mA/cm²으로 급격히 감소하였다. 태양전지의 변환효율은 400°C에서 6.6 %의 값을 나타내었다.

그림 7은 기판온도에 따른 태양전지의 외부 양자효율을 비교한 것이다. 300°C와 400°C의 경우 양자효율의 특성이 거의 일치하며, 500°C의 경우 600-700 nm의 파장범위에서 그 값이 약간 감소하였다. 기판온도에 무관하게 700 nm에서 양자효율 값이 0.4정도로 앞서 매우 낮으며 i층 내부에서 carrier diffusion length가 작기 때문으로 분석된다.

그림 8은 기판온도에 따른 태양전지의 Raman 스펙트

립을 비교한 것이다. 기판온도 300, 400℃에서 결정성을 보이나 결정체적분율이 50 %이하로 낮은 값을 가졌으며, 500℃의 온도에서는 거의 비정질에 가까운 특성을 확인하였다. 500℃의 기판온도에서 비정질의 i층 박막이 성장된 것에 관해서는 아직까지 정확한 원인규명이 안된 상태이다.

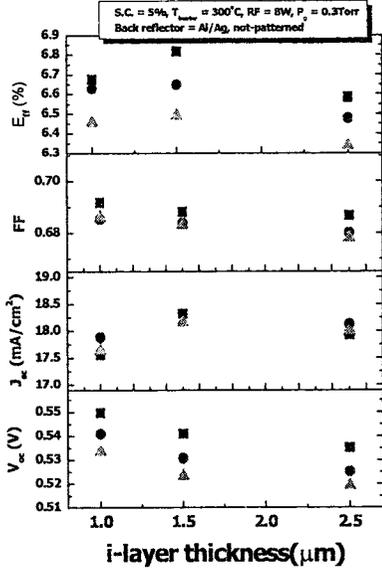


그림 5. i층 두께에 따른 다결정 실리콘 박막 태양전지의 특성 변화.

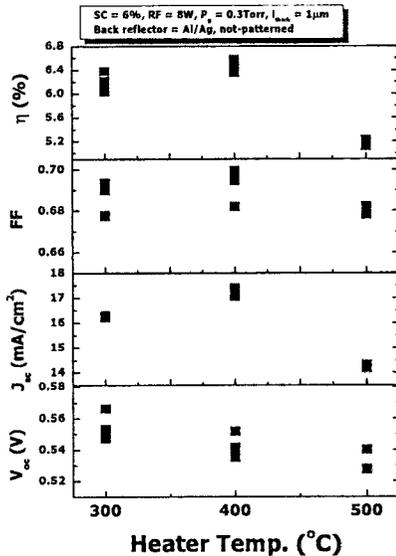


그림 6. 기판온도에 따른 다결정 실리콘 박막 태양전지의 동작 특성

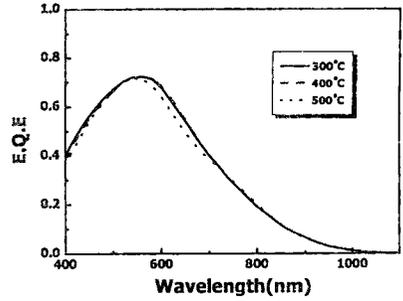


그림 7. 기판온도에 따른 태양전지의 외부 양자효율 비교.

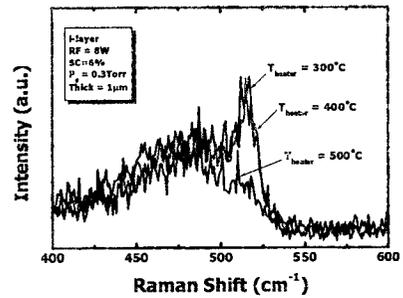


그림 8. 기판온도에 따른 태양전지의 Raman 스펙트럼.

4. 결 론

이상으로 다결정 실리콘 박막 태양전지를 제작하고 여러 가지 조건에 따른 동작특성 변화를 관찰하고 태양전지의 손실요인에 대해 언급하였다. 본 연구에서 제작된 태양전지의 경우 앞서 밝혀진 결과를 바탕으로 i층 두께와 증착온도, 결정특성 등을 보다 최적화하여 제작하였으며, 이때 개방전압은 541 mV, 단락전류 밀도 19.0 mA/cm², 충전율 72 %, 변환효율 7.4 %를 나타내었다. 개방전압 및 충전율에 있어서는 큰 문제점이 들어나지 않으나, 낮은 단락전류 밀도 해결에 관한 지속적인 연구가 수행되어야 한다.

[참 고 문 헌]

- [1] Paul Maycock, PV News, Vol. 21, No.2, 2002
- [2] J. K. Rath, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003
- [3] M. J. McCann, Solar Energy Materials & Solar Cells, 68(2001), 135-171
- [4] D. L. Staebler, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31, 292, 1977
- [5] K. Yamamoto, IEEE Trans. Elec. Div. Vol. 46, No. 10, p.2041, 1999