

다이아몬드상 탄소/실리콘 이종접합 태양전지의 특성 및 신뢰성 분석에 관한 연구

A study on the characterization of properties and stabilities
of a solar cell using diamond-like carbon/silicon heterojunctions

박 진석 (한양대학교 공학대학 전기공학과)
Park, Jin-Seok (Dept. of Elec. Eng., Hanyang University)

Abstract

The purpose of this work is to develop a highly reliable solar cell based on the diamond-like carbon(DLC)/silicon heterojunction. Thin films of DLC have been deposited by employing both filtered cathodic vacuum arc(FCVA) and magnetron plasma-enhanced chemical vapor deposition(m-PECVD) systems. Structural, electrical, and optical properties of DLC films deposited are systematically analyzed as a function of deposition conditions, such as magnetic field, substrate bias voltage, gas pressure, and nitrogen content. The I-V measurement has been used to elucidate the mechanism responsible for the conduction process in the DLC/Si junction. Photoresponse characteristics of the junction are measured and its reliability against temperature and light stresses is also analyzed.

1. 서론

현재까지 태양전지의 반도체 재료로서는, 광전변환 특성이 우수하고, 저온에서 대면적 증착이 가능한 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막이 대부분 사용되어 왔다. 그러나, 비정질 실리콘 박막을 이용한 태양전지의 경우 재료의 구조적 결함때문에 현재 시제품의 최고 효율이 약 13% 이하이며, 가시광선의 조사에 따른 박막내 결함 생성 및 소자 특성의 열화(degradation) 현상(Staebler-Wronski 효과)이 나타나게 된다. 특히, 이러한 불안정성은 소자의 장시간 동작시 온도 상승에 의해 더욱 심각한 영향을 미치게 된다. [1,2]

본 연구에서는 구조적, 화학적, 열적으로 매우 안정된 물성을 가지고 있는 다이아몬드상 탄소

(diamond-like carbon, DLC)[3] 박막을 새로운 태양전지용 박막 재료로 제안하고, 다양한 조건하에 제작된 DLC 박막의 구조적, 전기적, 광학적 물성을 분석하였으며, 실리콘과의 이종 접합을 형성하여 그 광전변환 특성 및 장시간 가시광선 조사에 따른 소자 특성의 신뢰성을 검토하였다.

2. DLC 박막의 증착

2.1 증착 방법

본 연구에서 DLC 박막은 RF magnetron plasma CVD(m-PECVD) 및 filtered cathodic vacuum arc(FCVA)장치를 이용하여 증착되었다.[4,5] 상기한 증착 방법 모두 기존의 PECVD 및 진공 아크 증착 장치에 자계를 인가한 공통점을 가지고 있

으며, m-PECVD의 경우 고밀도의 플라즈마 형성에 따라 매우 낮은 압력에서도 방전 유지 및 박막 증착이 가능하고, FCVA 증착 방법은 대입자의 기관 유입을 최대한 억제하여 고밀도의 탄소(C⁻) 이온들만에 의한 박막 증착이 가능하도록 설계, 제작되었다. 각각의 증착 방법에서 주요한 증착 변수로는 m-PECVD의 경우 C₂H₂(5 ~ 50 sccm), H₂(0 ~ 100 sccm), magnetic strength(20 ~ 100 Gauss), RF power(50 ~ 400 W), working pressure(1 ~ 50 mTorr) 등과 FCVA의 경우에는 magnetic strength(0 ~ 100 mT), H₂(0 ~ 50 sccm), N₂(0 ~ 50 sccm), substrate bias(0 ~ 500 V) 등을 들 수 있다.

2.2 방전 및 증착 특성

Langmuir 탐침법을 이용하여 magnetron Ar plasma 및 carbon arc plasma의 특성을 측정하였다. 표 2는 자계의 세기에 따른 magnetron plasma의 특성 parameter를 산출한 결과로서, 자기장의 세기가 증가할수록 magnetron에 의한 2차 전자의 병진 회전운동에 의해 전자와 중성가스 분자사이의 충돌 횟수를 증가시켰기 때문이며, 이에 따라 전자 및 이온의 밀도가 증가하여 고밀도의 plasma를 형성하게 됨을 확인하였다.

표 1. 자계에 따른 magnetron plasma의 특성 변화

B (Gauss)	45	74	82
T _e (eV)	9	10	13.5
N _e (cm ⁻³)	3.2 × 10 ¹⁰	4.2 × 10 ¹⁰	1.1 × 10 ¹¹

FCVA의 경우, Langmuir 탐침을 이용하여 기관으로부터 30 mm 앞에서 약 5 A의 toroidal coil 전류를 인가한 상태에서 측정된 플라즈마의 밀도 및 전자의 온도는 각각 약 10¹¹ cm⁻³ 과 3.0 eV이었으며, floating 플라즈마 전위의 평균값은 약 -20 ± 5 V 이었다.

소스에서 기관으로 연결되는 덕트에서 자계에 의한 플라즈마 움직임을 POISSON code 시뮬레

이션을 통해 90°로 고정하였다. 이때의 최적 조건으로는 입구 전자석과 유도 전자석에 3 A의 전류가 연결되어 있을 때이다. 그림 1은 반사 전자석이 있고, 각 전자석에 적절한 전류가 인가된 경우의 시뮬레이션 결과로서 자속이 소스에서 기관쪽으로 집중되어 분포하고 있음을 알 수 있다.

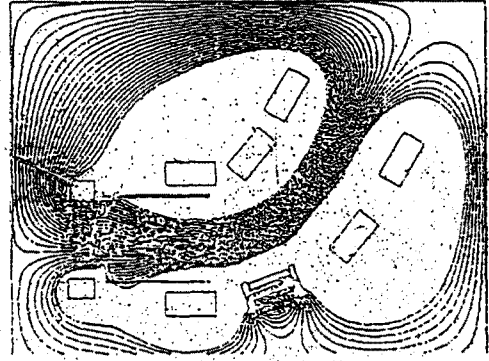


그림 1. 자계 인가에 따른 자속 분포

그림 2은 RF 전력의 변화에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것으로서 RF 전력 증가에 따라 증착 속도는 전반적으로 증가하지만 6.3 mTorr인 경우 RF 전력이 140 W 이상에서는 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 이온이나 반응활성종들이 증착에 기여되기 보다는 높은 충돌 에너지에 의한 스퍼터 현상 때문에 박막내의 수소나 탄소를 감소시켰기 때문이다.

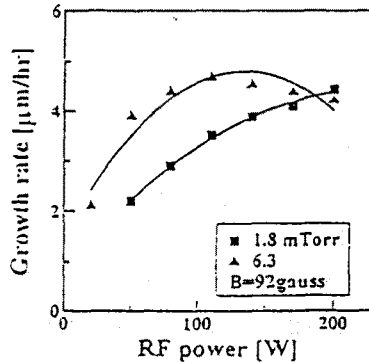


그림 2. RF 전력에 따른 박막의 증착률 변화

3. DLC 박막의 기본 물성 분석

그림 3은 FCVA 방법으로 제작된 DLC 박막의 compressive stress를 증착시 기판 전압(즉, 이온 에너지)의 함수로 나타낸 결과이다. 이온의 입사 에너지가 증가함에 따라 내부 응력이 증가하다가 높은 기판 전압에서는 내부 응력이 기판 전압의 크기에 따라 거의 영향을 받지 않고 포화되는 경향을 나타낸다는 것이다. 최대의 내부 응력은 기판전압이 약 -100 V 일 때 얻어졌다.

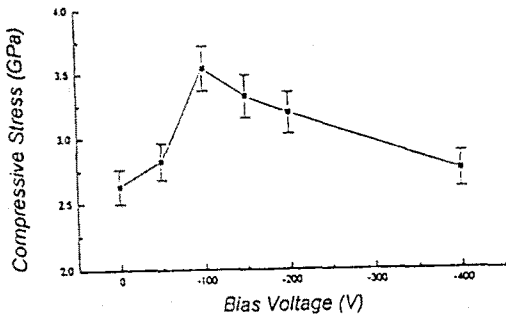


그림 3. 기판전압에 따른 내부 응력 변화

Si 기판위에 약 100 nm의 두께로 증착된 DLC 박막의 Raman Spectrum을 비교하면, m-PECVD 박막의 경우 sp^2 graphite에 의한 1580 cm^{-1} 근처에서의 'G' band와 disordered micro-crystalline graphite에 의한 1355 cm^{-1} 근처에서의 'D' band가 비대칭적으로 나타나고 있으나, FCVA 박막의 경우에는 'D' peak는 거의 나타나지 않고 있다. 이는 FCVA로 제작된 박막들은 대부분의 탄소 원자가 sp^3 결합으로 구성되어 있음을 의미한다.

또한, 그림 4의 (a)와 (b)는 CH_4 의 반응가스 압력 및 rf power의 변화에 따른 sp^2/sp^3 결합비의 변화를 FTIR spectrum으로부터 산출한 결과이다. 이 경우 실험조건 범위내에서 dc self-bias가 증가하고 있으며, 이에 따라 박막내의 sp^3 결합이 증가하여 diamond-like 성질이 더욱 강한 박막이 제작되고 있음을 의미한다.

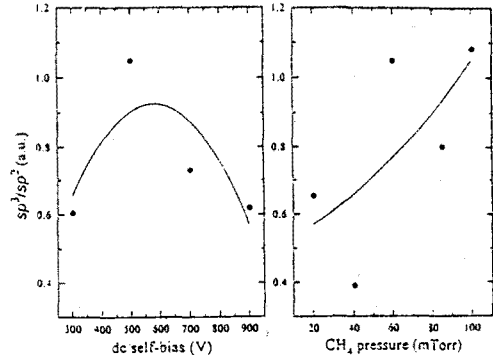


그림 4. Self-bias 및 CH_4 압력에 따른 sp^2/sp^3

또한, FCVA 방법으로 제작된 DLC 박막의 high-energy EELS spectrum을 기판 전압의 함수로 측정된 결과, 기판전압(즉, 이온 에너지)이 약 -100 V 근처에서 289 eV peak의 면적이 최소가 됨을 알 수 있었으며, 이는 이러한 조건에서 가장 diamond-like 구조가 강한 DLC 박막이 증착됨을 의미하는 것이다. 이 결과는 그림 3에 나타낸 내부 응력의 변화와 동일한 경향임을 알 수 있다.

AFM (Park science Instruments, CP)을 이용하여 FCVA 및 m-PECVD로 제작된 DLC 박막의 표면 형상 및 거칠기를 비교 관찰하였다. 그림 5에 나타낸 결과로부터, 박막 증착시 기판전압이 -100 V 일 때가 -400 V 일 때보다 더 양호한 표면을 갖는 DLC 박막이 증착됨을 알 수 있었으며 평균 RMS roughness는 약 3.53 Å이었다.

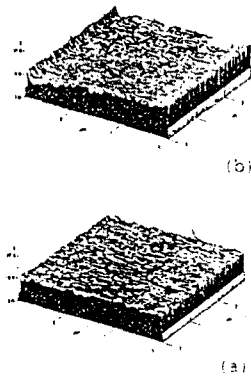


그림 5. 기판전압에 따른 AFM image

4. DLC/Si 이종접합의 특성 분석

4.1 DLC 박막의 질소 주입효과

그림 6은 질소 첨가에 따른 (a) 전기적 전도도 및 (b) 활성화에너지의 변화를 나타낸 것이다. 질소 분압이 증가함에 따라 전도도는 감소하다가 다시 증가하고 활성화에너지는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 질소가 첨가되지 않은 undoped DLC 박막의 경우 약 0.3 eV 정도의 활성화에너지를 갖는 p-type의 성질을 나타내며, 질소가 첨가됨에 따라 intrinsic 으로부터 다시 n-type의 성질을 갖는 박막으로 변화되었음을 의미한다.

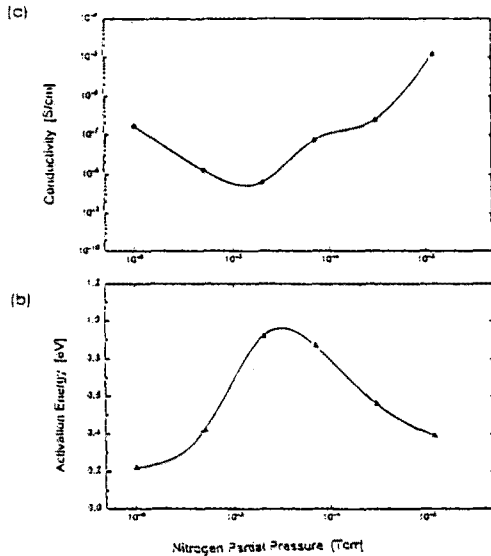


그림 6. 질소 분압에 따른 전도도 및 활성화에너지의 변화

4.2 DLC/Si 이종접합의 광전특성 및 신뢰성

비저항이 $10 \Omega\text{cm}$ 인 p형 Si 기판위에 질소가 첨가된 n형 DLC 박막을 40~160 nm 두께로 증착하여 DLC/Si 이종 접합 다이오드를 제작하고 dark 및 AM1 조건하에서 측정된 전류-전압-온도(I-V-T) 특성을 비교하였다. Intrinsic 및 N-doped DLC 박막 모두 AM1의 조건하에서 측정된 경우 전류가

증가하였음을 알 수 있었다. 또한, Intrinsic의 경우에 광전도도는 온도에 따라 거의 무관하게 변화하는데 비하여 n-type DLC 박막을 이용한 소자는 암전도도와 비슷한 양상으로 변화하는 차이를 보였다. 특히, 이 경우, 광전도도의 비율은 약 200 K 이하의 온도에서만 열적 활성화 과정에 의한 전도 현상에 비해 큰 것으로 나타났다.

그림 7은 두께가 각각 (a) 300 nm (b) 100 nm 인 undoped DLC 박막과 Si를 접합하여 제작한 이종 접합 소자의 quantum efficiency 및 responsivity를 각각 비교하여 나타내 것으로 다음과 같이 비교될 수 있다. 두 경우 모두 약 700~800 nm의 파장범위(즉, 1.6~1.8 eV)에서 강한 resistivity가 나타나는데 이는 DLC 박막의 optical absorption edge와 일치하는 것이다. 또한, 300 nm 두께의 DLC 박막의 경우 450~800 nm의 파장 범위에서 약 10~12.5%의 quantum efficiency를 갖는 것으로 나타나고 있는데 이와 같은 DLC 박막의 blue-green photo-sensitivity는 태양전지 및 광센서의 응용에 유리한 면으로 작용할 수 있다는 것을 의미한다.

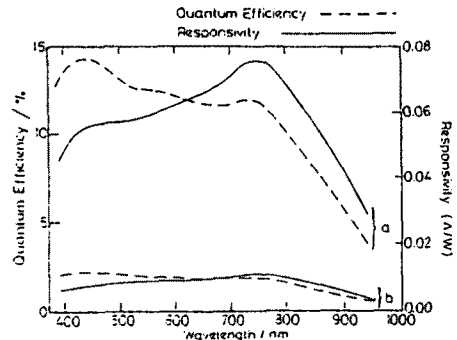


그림 7. DLC 박막의 양자효율 및 responsivity

FCVA로 제작된 n형 DLC(1 at.%, N)/p형 Si 이종 접합 소자에 대한 전류밀도-전압-온도(J-V-T) 특성을 순방향 전압범위에서 온도의 함수로 측정하였다. 그 결과로부터 상기한 이종 접합 소자의 도전 과정은 전압범위에 따라 낮은(≤ 0.2 V) 전압

범위에서는 전류 밀도가 온도에 지수함수적으로 변하는 recombination-limited 전류영역을 만족하며, 높은 전압 범위에서는 전류밀도가 $\partial(\ln J)/\partial V$ 가 온도에 무관한 tunnelling 전류 영역을 갖게 된다.

FCVA 및 m-PECVD 박막의 광학적(AM1, 장시간 조사), 열적(annealing) 스트레스에 대한 기본 물성 변화 및 각각의 박막을 이용하여 제작된 이중 접합 소자의 광전특성 변화를 비교 분석하였다. 그림 8은 undoped DLC 박막의 가시광선(AM1) 조사에 전도도의 변화를 나타낸 것으로서, FCVA의 경우에는 약 10시간 이상 빛이 조사된 경우에도 암전도도 및 광전도도의 변화가 거의 없는 것으로 관측되었으나, m-PECVD의 경우에는 암전도도가 약 1/10 정도로 감소하였음을 알 수 있다. 이는 수소화된 비정질 실리콘의 경우와 마찬가지로 수소를 포함하고 있는 m-PECVD 박막의 경우 수소의 확산 이동에 의한 전도도의 감도가 발생한 것으로 사료된다.

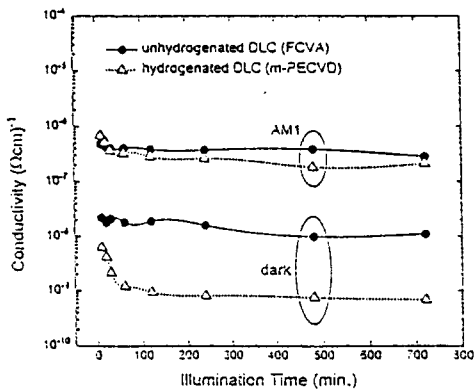


그림 8. 가시광선 조사에 따른 전도도의 변화

또한, 그림 9에 나타낸 바와 같이 m-PECVD 박막을 이용하여 제작된 이중 접합 소자의 경우 광전류 및 광전효율이 가시광선이 조사됨에 따라 다소 감소하고 있으나, FCVA 박막을 이용한 소자의 경우에는 초기 상태에 비하여 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

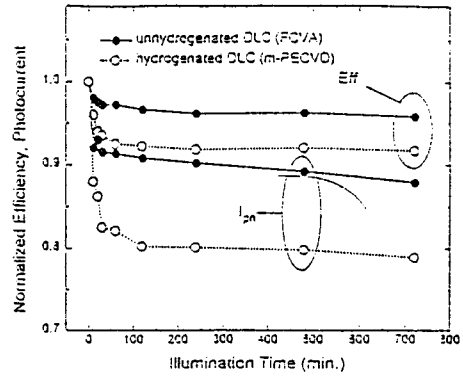


그림 9. 장시간 가시광선 조사에 따른 DLC/Si 이중접합의 광전효율 및 광전류의 변화

5. 결론

본 연구를 통하여 DLC 박막이 기존의 비정질 실리콘에 비하여 물성의 신뢰성 측면에서 보다 우수함을 입증한 바, 향후 증착조건의 최적화 및 물성 향상을 위한 다양한 실험이 지속적으로 수행된다면 DLC 박막을 새로운 태양전지용 박막 재료로 충분히 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] M.Konagai and K. Takahashi, J.Appl.Phys., vol.46, p.2120, 1985.
- [2] H.J.Hovel, in Semiconductor and Semimetals: vol.11; Solar Cells, edited by R.K.Willardson and A.C.Beer, Academic, London, 1975.
- [3] "Synthetic Diamond : Emerging CVD Science and Technology", (edited by K.E.Spear, John Wiley & Sons, 1994)
- [4] V.S.Veerasingam, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, P.Hewitt, P.J.Fallon, D.R.MacKenzie, and C.A.Davis, Diamond.Rel.Mater, vol.2, p.782, 1993.
- [5] V.S.Veerasingam, G.A.J.Amaratunga, J.S.Park, H.S.MacKenzie and W.I.Milne, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 42, no. 4, p 577, 1995.