

저온 다결정 실리콘 박막 및 태양전지 연구개발 동향

이정철, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준
한국에너지기술연구원, 태양광연구센터

Status of Low Temperature Polycrystalline Silicon Films and Solar Cells

*J. C. Lee, S. K. Kim, K. H. Yoon, J. Song and I. J. Park

Photovoltaic Research Center, Korea Institute of Energy Research

*E-mail : jclee@kier.re.kr

Abstract

This review article gives a comprehensive compilation of recent developments in low temperature deposited poly Si films, also known as microcrystalline silicon. The development of various ion energy suppression techniques for plasma enhanced chemical vapour deposition and ionless depositions such as HWCVD and expanding thermal plasma, and their effect on the material and solar cell efficiencies are described. A correlation between efficiency and the two most important process parameters, i.e., growth rate and process temperature is carried out. Finally, the application of these poly Si cells in multijunction cell structures and the best efficiencies worldwide by various deposition techniques are discussed.

I. 서론

현재까지 알려진 다양한 종류의 태양전지 가운데 결정질 실리콘 박막을 기초로 한 태양전지가 상업적인 측면이나 기술적 측면에서 가장 유망한 것으로 평가받고 있다. 현재 태양전지 시장의 80% 이상을 차지하고 있는 웨이퍼형 결정질 태양전지의 경우 집적회로 공정에서 사용 불가능한 실리콘 기판을 그대로 활용하고 있다는 것은 주목할만하다. 미국의 로드맵에서 제시되었듯이[1], 2020년까지 20~25%의 성장률을 지속하는 데에는 원료 물질(feed stock)의 부족이 가장 큰 장애 요인으로 여겨지고 있다. 따라서 대면적의 기판 위에 원료가스의 분해를 통해 형성되는 박막 태양전지 제조기술이 관심을 모으고 있다. 기술적인 측면에서 이미 상용화에 성공한 비정질 실리콘 박막 태양전지가 이러한 사실을 입증하고 있다. 그러나, 비정질 실리콘 박막 태양전지의 경우 효율향상의 한계 및 빛에 의한 안정성 문제로 인해 그 잠재성에 대한 의문을 갖게 하고 있다. 따라서 다결정 실리콘 박막 태양전지야말로 웨이퍼형 실리콘 태양전지의 높은 변환효율과 비정질 실리콘 박막 태양전지의 저가화를 동시에 충족시켜 줄수 있다[2]. 단결정 및 비정질 박막 실리콘 태양전지의 경우 이미 효율이 한계점에 이른 반면, 다결정 실리콘 박막 태양전지는 아직까지 효율향상(~30%)에 대한 기술적인 가능성이

충분한 것으로 예측되고 있다. 먼저 다결정 실리콘(poly Si)에 대해 정의를 내리기에 앞서, 고온(>1400°C)에서 형성되는 bulk poly Si은 다결정 실리콘 박막의 범주에서 제외시키기로 한다.

다결정 실리콘 박막은 그 증착 온도에 따라 크게 고온(>600°C) 및 저온(<600°C)의 두 가지로 구분할 수 있다. 이러한 구분은 사용가능한 한 기판에 의해서 주로 결정되어 지는데, 대표적인 예로 저온 증착의 경우 유리기판의 사용이 가능하다. 또 다른 구분법으로 수소 유출온도(~600°C)를 들 수 있는데, 저온 증착의 경우 수소 유출이 없으므로 수소에 의한 자연적인 불순물 부동태화(passivation)가 가능한 반면, 고온 증착의 경우 박막을 형성하는 동안 수소가 막 외부로 유출되므로 박막 형성 후 결정입계(grain boundary)에 존재하는 불순물 passivation을 위한 공정이 추가로 요구된다. 저온 poly Si의 경우 결정립의 크기가 작으므로 미세결정 실리콘 박막(microcrystalline: $\mu\text{c-Si:H}$)으로 부르기도 한다. 혼동을 피하기 위하여 다음과 같이 정의한다. poly Si : 결정립의 크기가 100nm이상이며, 박막 내부에 비정질 상(amorphous phase)을 가지고 있지 않으며, 단지 결정립(crystalline grain)과 결정경계(grain boundary)만을 가지고 있는 물질. $\mu\text{c-Si:H}$: 결정립의 크기가 ~20-30nm이며, 박막 내부에 비정질 영역(amorphous tissue), 결정립 그리고 결정경계를 가지고 있는 물질. 여기서는 저온 증착(즉, $\mu\text{c-Si:H}$)에 대해서만 언급하도록 한다.

고주파 플라즈마 화학기상 증착법(very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition : VHF-CVD)으로 4.6%의 광 변환효율을 가지는 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 태양전지의 개발은 이 분야에 대한 새로운 가능성을 열어주었다[3]. 그러나, 태양전지의 낮은 개방전압(open circuit voltage)과 충실도(fill factor)는 새로운 문제점으로 대두되었다. $\mu\text{c-Si:H}$ 태양전지의 경우 빛에 의한 안정성(비정질 실리콘 박막 태양전지의 경우 빛에 노출될 경우 시간에 따라 태양전지의 특성이 열화됨 : Staebler-Wronski Effect)과 장파장에서의 전자-정공 생성이 가장 큰 관심의 대상이었다. 또한 단일 접합(pin $\mu\text{c-Si:H}$ 으로 구성) 태양전지의 지속적인 효율 향상 및 이중접합(pin a-Si:H/pin $\mu\text{c-Si:H}$ tandem)

태양전지의 고효율화(14%) 달성이야말로 저온공정을 이용한 박막 태양전지 개발에 돌파구를 열어주었다. 또한 일본 Kaneka 그룹의 경우 기술개발뿐만 아니라 상용화에 직접 적용함으로써, $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 태양전지에 대한 관심을 더욱더 증가시켰다. 이러한 급속한 기술개발은 지난 20여년 동안 a-Si:H 태양전지 분야에서 축적되어온 세부 기술들(후면 반사막, 전면 투명전도막 등)이 있었기에 가능하였다.

II. 다결정 실리콘 박막 저온 증착 기술

2-1. 플라즈마 화학 기상증착법(PECVD)

PECVD에서는 박막 형성을 위해 플라즈마에서 원료 가스(SiH_4)의 전자충돌에 의한 분해를 이용한다. 두 전극사이에서 발생된 이온화된 플라즈마는 양 이온, 음 이온 그리고 radical을 포함한다. 전원이 가해지는 부분은 음극(cathode)이며 기판이 위치한 곳은 양극(anode)이 된다. 기판과 전극의 전압이 플라즈마에 비해 약간 낮을 때, 음 이온들은 플라즈마에 구속된다. 반응실 내부의 압력이 높을 경우, 플라즈마내의 음 이온들은 SiH_4 과 반응하여 분말(powder)을 형성하기도 한다. 양 이온과 radical은 각각 drift와 확산(diffusion)에 의해 기판으로 이동하여 기판 위에서 표면 반응을 거쳐 박막으로 형성된다. poly Si 박막형성을 위해서는, 기판에 도달하는 수소원자가 결정 핵(crystal nucleation) 형성에 매우 중요한 역할을 한다.

2-2. 무(無) 이온 증착(Ion free deposition)

기판에 도달하는 이온을 억제하고 이온의 기판충돌을 최소한으로 줄이는 것이 고품질의 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막 증착에 필수 조건이다. 만약 박막 증착 공정중 이온들을 완전히 제거한다면 더욱더 고품질의 박막 제조가 가능할 것이다. 다음은 증착에 관여하는 물질이 중성(라디칼)인 증착 방법을 요약한 것이다.

Photo-CVD : Photo-CVD 공정에서는 원료가스의 분해에 위해 광자(photon)를 이용한다. 수은 증감 광화학 CVD(Mercury-sensitized Photo-CVD)에서는 UV에 의해 여기된 수은 원자와 같은 증감제(sensitizer)가 SiH_4 과 같은 원료가스에 에너지를 전달하여 분해를 유발시킨다($\text{Hg}^* + \text{SiH}_4 = \text{Hg} + \text{SiH}_3 + \text{H}_2$, $\text{Hg}^* + \text{H}_2 = 2\text{H} + \text{Hg}$). 조사된 포광자가 충분한 이온화 에너지를 갖지 않은 경우, 분해된 물질은 중성 입자가 된다. $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ 혼합가스를 사용하여 수은 증감 photo-CVD로 증착된 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막의 증착률은 0.05nm/s 이며, 광 감응도는 550의 매우 우수한 것으로 보고되고 있으나[3], 이를 이용한 $\mu\text{c-Si:H}$ 태양전지는 보고되지 않고 있다.

ETP : ETP 공정에서는 Ar과 H_2 혼합가스에 의해 발생된 열(thermal) 플라즈마가 저압의 반응실로 유입되어 수소원자가 SiH_4 가스와 반응하여 박막을 형성하게 된다. ETP 방법에서 박막증착의 대부분(90%)이 SiH_3 에 의해 이루어지지만, $\text{SiH}_x(x < 3)$ 와 같은 반응성 라디칼의 기여도 또한 무시할 수 없다. 기판온도 250°C 에서 2.7nm/s 의 증착속도로 $\mu\text{c-Si:H}$ 박막증착이 가능하였다[4].

HWCVD : HWCVD(hot-wire CVD : 열선 CVD)에서는 SiH_4 과 같은 원료가스가 1500°C 이상으로 가열된 열선(Ta, W)에 의해 Si와 H 원자로 분해된다($\text{SiH}_4 = \text{Si} + 4\text{H}$, $\text{H}_2 = \text{H} + \text{H}$). 그러나 poly Si 박막 증착에 있어

이러한 원자들은 기판에 도달하기 전 대부분이 기상 화학반응을 거치게 된다. 주로 $\text{H} + \text{SiH}_4 = \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ 의 반응을 통해 발생된 SiH_3 와 수소 원자들이 poly Si 박막 형성에 참여하게 된다. 반면, Si 원자는 $\text{Si} + \text{SiH}_4 = \text{Si}_2\text{H}_4$ 반응에 의해 박막 형성에 직접적으로 참여하지는 못한다. 비록 열선으로부터 튀어나온 전자가 이온화된 물질을 생성하지만 그것은 무시할 정도로 미미하다.

Matsumura[5]가 HWCVD를 이용하여 (220) 방향의 poly Si 박막 제조에 관해 보고한 이후로, 다양한 연구 결과들이 발표되었다. Matsumura[6]는 $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도를 갖는 poly Si 박막 성장을 보고하였으며, Cifre 등[7]은 기판온도 280°C 에서 3.7nm/s 의 속도로 (220) 우선 배향성을 갖는 poly Si 박막을 증착하였다. HWCVD에서 기판과 열선의 거리가 중요한 실험변수 중 하나인데, 기판과 열선의 거리를 줄이거나[8] 여러 개의 열선[9]을 사용함으로써 poly Si의 고속증착이 가능하였으며, n- 또는 p-형의 박막 증착도 용이하여 태양전지 응용가능성을 한층 더 높여주었다. HWCVD에 관한 집중적인 연구로 증착 변수가 막의 전기적, 구조적 특성에 미치는 영향이 점차 규명되었는데, 수소가스는 주로 막의 구조적 특성에 영향을 준다. 즉, 수소가스의 혼합비를 높일 경우 막은 무질서한(random) 방향으로 증착되거나 혼합비를 낮출 경우는 (220) 방향으로 우선 배향된다. 반응실의 압력을 높일 경우 증착률과 결함 밀도가 증가하나 막의 구조적 특성에는 큰 영향이 없었다. 또한 막의 전기적 특성을 결정하는 실험변수로 열선의 온도(T_{fil})를 들 수 있는데, $1800\text{-}1850^\circ\text{C}$ 의 열선온도에서 고품질의 poly Si 박막 증착이 가능하였다.

Matsumura[10]의 연구결과에 따르면, 400°C 이하의 낮은 기판온도에서 SiH_4 과 H_2 가스의 혼합을 통하여 poly Si 박막을 쉽게 형성할 수 있지만, H_2 혼합 없이 순수 SiH_4 가스만으로도 poly Si 박막 증착이 가능하였다. 증착 압력을 높이는 것이 막의 증착률 뿐만 아니라 결정특성을 향상시키는 가장 쉬운 방법이다. Konagai 등[11]도 높은 압력에서 poly Si 박막증착에 관해 보고하였는데, 이는 높은 압력에서 SiH_3 와 H 원자의 충분한 공급에 의한 것으로 해석된다. 열선의 온도가 2000°C 에서 2100°C 일 경우 수소가스 혼합 없이도 poly Si의 증착(기판온도 = $175\text{-}400^\circ\text{C}$)이 가능한 반면, 열선온도가 낮을 경우($1700\text{-}1900^\circ\text{C}$) 비정질의 막이 증착되었다. 증착되는 막의 결정성장방향은 열선과 기판의 온도에 의해 크게 좌우되는 것으로 보고되었다. 또한 기판온도 250°C 에서 증착된 최적의 poly Si은 박막 내부의 수소함량 2-3%, 광 감응도 ~ 100 , 암 전도도 $\sim 10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 특성을 나타내었다[11]. 또한 낮은 기판온도에서 높은 증착률을 얻을 수 있었던 것은 그들의 열선이 기판에 수직하게 바스켓 모양으로 배열되어 있어 열선을 통과하는 원료가스의 분해효율이 높고 열선의 복사열에 의한 기판온도 상승이 상대적으로 감소하였기 때문이다. 또한 SiH_4 분해과정에서 발생한 수소원자로 인해 H_2 가스 혼합 없이도 poly Si 박막증착이 가능한 것으로 보고되었다. Konagai 등은[12] 또한 동일한 방법으로 200°C 의 기판온도에서 Si 에피성장에 관한 연구결과도 발표하였다.

사용되는 열선(filament)의 종류와 열선의 온도 또한 증착되는 막의 결정특성에 중요하게 작용하는데, Bruhne 등[13]의 보고에 의하면 W이나 Ta 선을 이용

할 경우 기판온도 450°C 이상에서는 poly Si이 증착되거나 자체(MVSystem, USA) 개발된 열선을 사용할 경우 동일 조건에서 비정질의 박막이 증착되었다. Lee 등[14]은 박막 증착시 열선의 온도가 증착되는 막의 결정 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 열선온도 1800°C에서 증착된 poly Si의 경우 결정체적 분율이 약 70%이고 결정성장 방향이 random 하였으나, 열선온도를 2000°C로 증가시키자 같은 기판온도에서 결정체적 분율이 91%로 증가하고 결정성장 방향이 (220) 방향으로 우선 배향되는 특성을 관찰하였다. 또한 그들의 연구결과에 의하면, 높은 열선온도에서는 H₂ 가스 혼합에 상관없이 높은 결정체적 분율을 갖는 poly Si 증착이 가능하였다. 박막의 증착속도를 높이기 위한 방법으로 HWCVD와 스퍼터링을 함께 사용하기도 하는데, 이는 수소 이온에 의한 Si의 식각률이 Si 타겟의 온도에 의존한다는 원리를 이용한 것이다. HWCVD에 의해 생성된 수소원자가 Si 타겟과 반응하여 생성된 SiH₄이 다시 열선에 의해 분해되어 poly Si 박막을 형성한다.

III. 저온 다결정 실리콘 박막 태양전지 기술

본 절에서는 광 흡수층(i-layer)의 증착 방법, 온도, 증착률 등에 따른 $\mu\text{-Si:H}$ 태양전지의 동작특성에 대해서 비교 분석하고자 한다.

RF PECVD : 비록 VHF-PECVD법이 고품질의 박막 증착 및 고 효율의 태양전지 제작에 있어 유리한 것으로 보고되더라도 높은 주파수로 인해 대면적의 모듈 제작용으로 사용하기에는 기술적으로 장애요인이 많은 것으로 밝혀졌다. 따라서 산업용으로 scale-up이 매우 용이한 RF(13.56MHz) PECVD를 이용한 다결정 Si 박막의 고속 증착 및 태양전지 제작에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Yamamoto 등[15]은 n-i-p 구조의 2-세대 STAR(naturally Surface Texture and enhanced Absorption with back Reflector) 태양전지를 제조하여 10.7%이 변환효율을 얻었다. 1-세대 STAR 태양전지가 glass/back reflector/n-layer/i-poly Si/p-layer/surface texture/ITO/Ag의 구조를 가지는 반면, 2-세대 전지의 경우 back reflector에서 texture 구조를 도입하였다. I-layer(~550°C)는 RF PECVD를 이용하여 증착되었다. I-layer의 경우 인위적인 불순물 주입(doping)은 하지 않았지만, 약한 n-type 특성(phosphorus $5 \times 10^{15} \text{at/cm}^3$)을 가지며 약간의 산소도 포함하는 것으로 보고 되었다. 제조된 태양전지의 I-층 두께는 약 2 μm 이며, $V_{oc} = 0.539\text{V}$, $J_{sc} = 25.8\text{mA/cm}^2$ 의 특성을 보였다. 또한 800nm에서 60%의 높은 수집효율(QE : quantum efficiency or collection efficiency)값을 나타낸 것은 효율적인 light-trapping에 의한 것으로 분석하였다. I-층의 캐리어 농도 및 두께에 따라 제조된 태양전지의 V_{oc} 가 밀접하게 관련되며 캐리어 농도와 함께 V_{oc} 가 증가하였다. Kaneka의 경우 p-i-n 구조에 대해서도 연구를 하였으나, 태양전지의 특성에 있어서는 n-i-p 구조가 유리한 것으로 조사되었다. p-i-n 구조의 경우 이후 증착되는 Si 박막이나 후면 반사막의 공정 온도를 낮게 유지시켜야 하는 제한이 있다.

Rech 등[16]은 높은 압력 및 power를 이용하여 고속으로 $\mu\text{-Si:H}$ 태양전지를 제조하였다. 제조된 태양전지는

glass/ZnO/p- $\mu\text{-Si}$ /i- $\mu\text{-Si}$ /n-a-Si/ZnO/Ag의 구조를 가지며, ZnO는 표면 texture 구조를 가지고 있다. 모든 $\mu\text{-Si}$ 막은 SiH₄ 공핍 영역 부근에서 제조하였다. 제조된 태양전지의 양자효율로부터 I-층의 상변이(a-Si:H \rightarrow $\mu\text{-Si:H}$)를 관측하였다. 즉, 양자효율 결과로부터 IR(infrared)에서의 응답이 높을 경우 결정성을 가지며, 반대로 IR영역의 응답이 낮고 $V_{oc} > 600\text{mV}$ 일 경우 비정질의 박막임을 추측할 수 있다. I-층이 $\mu\text{-Si:H}$ 에서 a-Si:H으로 상변이가 일어나는 시점에서, 태양전지의 단락전류밀도가 급격히 감소(600nm 이상의 파장에서 단락전류밀도의 감소는 I-층의 결정체적분율이 낮거나 비정질의 박막에 의해서 기인되나, 600nm 이하의 파장에서 전류밀도가 감소하는 것은 캐리어의 collection 문제에 의해서 발생된)는 것을 관찰하였다. 10Torr, 0.5W/cm², SiH₄/H₂=0.8%, i-layer = 1.2 μm 의 조건에서 0.5nm/s와 0.9nm/s의 증착율로 각각 제조된 태양전지는 8.1%와 7.5%의 변환효율을 나타내었으며, p-i-n 구조를 가지는 태양전지의 경우 기판온도는 200°C 이하였다. 또한 1.0nm/s의 고속으로 증착된 태양전지의 경우 6.6%의 변환효율을 기록하였다. 그러나, 대면적의 태양전지 제조공정에 있어 최고 변환효율을 얻을 수 있는 공정조건 범위가 다소 좁은 것이 단점으로 지적되었다. 30 \times 30cm² 기판 위에 0.5nm/s의 증착속도로 제작된 p-i-n $\mu\text{-Si:H}$ 태양전지는 8.1%(FF=0.724, V_{oc} =0.555V, J_{sc} =20.2mA/cm²)의 변환효율을 나타내었다. Rech 등[17]의 보고에 의하면, p-i-n 구조의 $\mu\text{-Si:H}$ 태양전지를 제조하는데 있어 기판온도는 200°C 이하로 유지되어야 한다(due to heat sensitive p/i interface).

Nasuno 등[18]은 기존의 13.56MHz PECVD를 이용하여 SnO₂와 ZnO가 증착된 유리기판 위에 p- $\mu\text{-Si}$ /i- $\mu\text{-Si}$ /n- $\mu\text{-Si}$ /ZnO/Ag 구조의 태양전지를 제작하여 8.9%(SnO₂ 증착된 유리기판)와 9.1%(ZnO 증착된 기판, V_{oc} =0.526, FF=0.71, J_{sc} =25.3mA/cm²)의 변환효율을 기록하였다. 기판온도 140°C에서 i-층의 증착율은 0.15nm/s였으며, 결정크기는 18nm였다. RF power의 세기를 증가시켜 막의 증착율을 증가시킬 경우 태양전지의 변환효율은 감소하였는데, 40W(0.5nm/s)와 110W(1.0nm/s)에서 제조된 태양전지의 변환효율은 7.5%와 4.6%로 각각 나타났다. 그러나, rf power 대신 주파수를 증가시킴으로서 소자의 특성에 큰 영향없이 막의 증착율을 증가시킬 수 있었는데, 60MHz에서 1.2nm/s의 증착율로 제조된 태양전지(기판온도 = 150°C)의 경우 8.1%의 변환효율을 나타내었다.

VHF PECVD : $\mu\text{-Si:H}$ 박막의 특성은 유리기판위에 증착될때와 태양전지에 적용될 때 서로 다른 특성을 가지므로, 태양전지에 증착된 i- $\mu\text{-Si:H}$ 박막과 태양전지의 특성의 상관관계를 면밀히 관찰하는 것이 중요하다고 Meier 등[19]은 보고하였다. 현재까지 보고된 최고의 변환효율을 가지는 태양전지가 주로 a-Si:H에서 $\mu\text{-Si:H}$ 로의 상전이(phase transition) 지점에서 얻어졌다는 것은 주목할 만한 사실이다. $\mu\text{-Si:H}$ 태양전지는 705nm 이상의 파장에서 수집효율 (collection efficiency) 특성을 나타낸다. 높은 수소 희석비(dilution)에서 증착된 $\mu\text{-Si:H}$ 박막은 높은 결정특성을 가지며 긴 columnar grains을 형성한다. 이러한 구조를 갖는 i- $\mu\text{-Si:H}$ 박막이 태양전지에 적용되었을 때 입사광에 의해 생성된 캐리어가 기판과 수직인 방향으로 이

동(transport)하기가 가장 용이하다(케리어 진행방향으로는 결정경계가 거의 없으므로). 그러나, 태양전지의 개방전압이 낮은 것이 일반적인 사례이다. 반면, 작은 결정크기를 갖고(낮은 수소 회석비에서 증착됨) 많은 결정 경계를 갖춘 태양전지의 경우 일반적으로 높은 개방전압을 갖는 것으로 보고된다. Kocka 등[20]은 이에 관한 현상학적인 설명을 제시하였다. 이들은 태양전지의 충실도(Fill Factor)를 높게 유지하면서, 0.56 - 0.58V에 이르는 높은 개방전압을 얻었다. Neuchatel 그룹에서 제작된 최고 변환효율을 갖는 p-i-n 태양전지(기판온도 200°C에서 VFH PECVD법으로 증착됨)에서 8.5%($V_{oc}=0.531V$, FF=69.8%, $J_{sc}=22.9mA/cm^2$)의 변환효율을 얻었다. Glass/Ag/ZnO와 Steel/Ag/ZnO 기판에 제작된 n-i-p 구조의 태양전지(i- μc -Si:H는 동일조건에서 증착됨)의 경우 0.74nm의 증착속도에서 7.8%(2 μm i-layer, $J_{sc}=24mA/cm^2$, $V_{oc}=0.462$, FF=0.7) 1.0nm에서 6.9%(4 μm i-layer)의 변환효율을 얻었다.

Julich 그룹[21]은 기판온도 200°C에서 95MHz VHF PECVD를 이용하여 8.1%의 변환효율을 갖는 p-i-n 태양전지를 개발하였다(증착속도 = 0.15nm/s). Verterl 등[22]은 동일한 방법으로 ZnO 기판위에 n-i-p 구조의 태양전지를 제작하여 8.7%(증착속도 = 0.2nm/s)와 8.2%(증착속도 = 0.45nm/s)의 변환효율을 각각 기록하였다. 태양전지의 증착속도가 기판온도와 밀접한 관계를 가지므로 n-i-p와 p-i-n 구조를 갖는 태양전지의 기판온도에 따른 특성 변화를 관찰하는 것이 중요하다. n-i-p 태양전지의 경우 I-층의 두께가 증가함에 따라 V_{oc} 와 FF는 감소하고 J_{sc} 는 증가하므로 태양전지의 두께가 1에서 3 μm 로 증가하더라도 전체적인 효율에는 큰 변화가 없는 것으로 보고되었다. 더욱이, n-i-p 태양전지의 변환효율이 기판온도와 함께 증가하여 250°C에서 최고를 나타내는 반면, p-i-n 태양전지에서는 이러한 효과가 나타나지 않으며 오히려 250°C이상의 기판온도에서는 태양전지의 효율이 감소하는 것으로 보고되었다[23].

Suzuki 등[24]은 glass/Ag/ZnO/n-i(2 μm)-p/ITO/Ag 구조의 태양전지를 제작하였다. I- μc -Si:H 박막은 VHF PECVD(60MHz)를 이용하여 5.8nm/s의 속도로 증착되었으며, 삼극(triode) 구조와 HPD 방법을 이용하였다. 제작된 태양전지는 3.4%($J_{sc}=10.7mA/cm^2$, FF=0.59, $V_{oc}=0.54$)의 변환효율을 나타내었다.

Canon사의 Saito 등[25]은 VHF를 이용하여 0.4nm/s의 속도로 ss/Ag/ZnO/n+(20nm)/i- μc -Si:H(~2.28 μm)/p+(5nm)/ITO/grid 구조의 태양전지를 제작하여 10.87%(FF=0.70, $V_{oc}=0.518$, $J_{sc}=29.96mA/cm^2$)의 변환효율을 달성하였다. 태양전지 제조에 있어 gas의 잔류시간(residence time)이 소자의 특성을 결정하는 중요 변수이다. 가스 유량(flow rate)과 압력, 플라즈마 체적 등을 고려하여 가스의 잔류시간을 최소화 할 때 최고의 변환효율을 얻을 수 있었다. 이는 가스의 잔류시간이 줄어들수록 파우더 형성을 최대한 억제할 수 있기 때문이다. I-층의 증착조건은 기판온도 100~400°C, 반응압력 >10Pa, rf power >0.1W/cm²이다. 박막의 고속 증착조건[26]에서 제작된 태양전지의 경우 5~6.5%(at 1.5nm/s)의 변환효율을 나타내었다. Gas flow를 증가시켜 I-층의 결정특성을 향상시키며 결함밀도를 줄이고 태양전지의 변환효율을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되었다. VHF-PECVD를 이용하여 roll-to-roll 공정으로

대면적의 SS 기판(35.5cm×700cm)위에 태양전지를 제작하여 9.56%(at 1.2nm/s)의 변환효율을 기록하였다.

Osaka대학의 Matsui 등[27]은 glass/SnO₂/Ag/ZnO/n(75nm)-i(3 μm)/buffer/p(35nm)/ITO/ grid 구조의 태양전지를 제작하였다. I-층은 100MHz VHF-PECVD를 이용하여 기판온도 180°C에서 0.31nm/s의 속도로 증착되었다. 태양전지에 사용된 I-층의 경우 큰 columnar grain(30nm)이 기판에 수직하게 성장되었으며 (220)방향의 우선 배향성을 가졌다. 태양전지의 개방전압은 I-층의 결정체적분율이 증가할수록 감소하였으며, 50%의 체적분율에서 최고의 효율을 얻었다. p/i계면에 얇은 a-Si 완충막(buffer)을 삽입함으로써 개방전압과 충실도를 개선하였다. 태양전지의 최고변환효율은 7.91%(FF=0.70, $V_{oc}=0.507$, $J_{sc}=22.3mA/cm^2$)였다.

IV. 결론

본 논문에서는 현재 세계적인 관심을 모으고 있는 다결정 실리콘 박막 증착 및 태양전지 이용에 관한 연구 동향을 살펴보았다. 실리콘 박막 태양전지의 연구개발이 성공적으로 이루어져 대량생산에 적용되기 위해서는 실리콘 박막 증착기술에 관한 보다 깊이 있는 연구가 선행되어야 한다. 또한 다결정 실리콘 박막 태양전지의 동작특성을 정확히 해석하여 손실요인 분석에 대한 체계적인 연구가 이루어 질 경우 현재 기판형 태양전지에 근접하는 효율 달성이 가능할 것으로 분석된다.

참고문헌

- [1] L.L. Kazmerski, Tech. Digest Int. PVSEC-12, Jeju, Korea, 2001, p. 11.
- [2] A.Goetzberger J.Luther, G.Willeke, Tech.Digest Int.PVSEC-12, Jeju, Korea, 2001, p.5.
- [3] J.H. Jang, K.S. Lim, Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1) 35 (1996) 5625.
- [4] E.A.G. Hamers, A.H.M. Smets, C. Smit, J.P.M. Hoefnagels, W.M.M. Kessels, M.C.M. van der Sanden, Mater.Res.Soc.Symp.Proc.664 (2001) A421.
- [5] H.Matsumura, Jpn.J.Appl.Phys.30 (1991) L1522.
- [6] H.Matsumura, Y.Tashiro, K.Sasaki, S.Furukawa, Jpn.J.Appl. Phys.33 (1994) L1209.
- [7] J.Cifre, J.Bertomeu, J. Puigdollers, M.C.Polo, J.Andreu, A. Lloret, Appl. Phys.A 59 (1994) 645.
- [8] J.Puigdollers, J.Bertomeu, J.Cifre, J. Andreu, J.C.Delgado, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.377 (1995) 63.
- [9] A.R. Middy, J.Guillet, J.Perrin, A. Lloret, J.E.Bouree, Proceedings of the 13th European Photovoltaic Conference and Exhibition, Nice, 1996, p.1704.
- [10] H.Matsumura, Thin Solid Films 395 (2001) 1.
- [11] M.Konagai, T.Tsushima, M.Kim, K.Asakusa, A.Yamada, Y. Kudriavtsev, A. Villegas, R.Asomoza, Thin Solid Films 395 (2001) 152.
- [12] T.Watahiki, K.Abe, H.Tamura, S.Miyajima, A.Yamada, M.Konagai, Thin Solid Films 395 (2001) 221.
- [13] K. Bruhne, M.B. Schubert, C. Kohler, J.H. Werner, Thin Solid Films 395 (2001) 163.
- [14] J.C. Lee, K.H. Kang, S.K. Kim, K.H. Yoon, J. Song, I.J. Park, Thin Solid Films 395 (2001) 188.
- [15] K.Yamamoto, M.Yoshimi, Y. Tawada, Y.Okamoto, A.Nakaji ma, J.Non-Cr yst.Solids 266.269 (2000) 1082.
- [16] B.Rech, O.Kluth, T. Repmann, Tech.Digest Int.PVSEC- 12, Jeju, Korea, 2001, p. 339
- [17] B.Rech, T.Roschek, J.Muller, S.Wieder, H.Wagner, Sol.Energy Mater.Sol.Cells 66 (2001) 267.
- [18] Y.Nasuno, M. Kondo, A.Matsuda, Jpn.J.Appl.Phys.40 (2001) L303.
- [19] J.Meier, Sol. Energy Mater.Solar Cells 66 (2001) 73.
- [20] J.Kocka, J.Stuchlik, H.Stuchlikova, V.Svrcek, P.Fojtik, T. Mates, K.Luterova, A.Fejfar, Appl. Phys.Lett.79 (2001) 2540.
- [21] M.Luysberg, C.Scholten, L.Houben, R.Canius, F.Finger, O.Vetterl, Mater.Res. Soc.Symp. Proc. 664 (2001) A15.2.1.
- [22] O.Vetterl, A.Dasgupta, A. Lambert, H.Stiebig, F.Finger, H.Wagner, Mater.Res.Symp. Proc. 664 (2001) A25.8.1.
- [23] Y.Nasuno, M. Kondo, A.Matsuda, Jpn.J.Appl.Phys.40 (2001) L303.
- [24] S.Suzuki, M.Kondo, A.Matsuda, Tech.Digest Int 1 PVSEC-12, Korea, 2001, p.559.
- [25] K.Saito, M. Sano, A.Sakai, R.Hayasi, K.Ogawa, Tech. Digest Int.PVSEC-12, Jeju, Korea, 2001, p.429.
- [26] K.Saito, M.Sano, K.Matuda, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, p.351.
- [27] T.Matsui, M.Tsukiji, H. Saika, T. Toyama, H.Okomoto, Tech.Digest Int 1. PVSEC-12, Jeju, Korea, 2001, p.355.