

a-Si 태양전지용(sodalime glass-SiO₂-SnO₂:F) 기판의 특성

윤 경 훈, 송 진 수, 한 민 구
* 한국동력자원연구소 태양광연구실 서울대학교 전기공학과

(Properties of (SLG-SiO₂-SnO₂:F) Substrate for a-Si Solar Cells)

Yoon Kyung Hoon Song Jin Soo Han Min Koo
Korea Institute of Energy and Resources Seoul Univ.

Abstract - A SnO₂:F/SiO₂ double layer on the sodalime glass is described for developing a low-cost substrate of a-Si solar cells. Dipping and Pyrosol method, have been used for thin film deposition, and electrical and optical properties have been analysed. Finally, p-i-n a-Si solar cells have been fabricated on this substrate by plasma CVD and their average efficiency is 4% approximately.

1. 서론

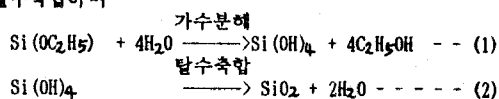
a-Si 태양전지는 최근의 집중적인 연구개발 성과에 의해 제조기술이 확립되고 있으나, 투명전도막으로서의 SnO₂ 박막이 형성된 Corning #7059 유리기판을 주로 사용하기 때문에 실용화를 위해서는 보다 저가의 기판재료와 제조 기술의 개발이 요구되고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 고가의 Corning #7059 대신 Sodalime glass 를 기판으로 하여, Na⁺ 이온의 확산을 방지하기 위한 SiO₂ 박막과 SnO₂:F 박막을 각각 저가 공정인 dipping 법과 Pyrosol 법으로 형성하였다. 전기적, 광학적 특성 측정과 전자현미경에 의한 표면형상관찰, X-선 회절시험 및 네plasma 성을 측정하여 최적 조건을 도출하였으며, 기판상에 실제로 태양전지를 제조하여 성능을 분석 함으로써 적응을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

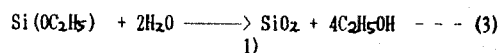
2.1. dipping에 의한 SiO₂ 박막의 형성

Si 을 함유한 용액(sol)에 유리기판을 담근후 gel화 와 소성과정을 거치는 dipping 방법은 아래와같이 가수분해와

탈수축합하며



전체적인 반응식은



으로써 SiO₂ 를 형성하게 된다.

SiO₂ 박막은, 세척된 5cm x 5cm의 sodalime glass 를 자체 제작된 dip coating 장치를 사용하여 형성하였다. 유리용액에 담글때의 속도는 20cm/min 으로 조정하였으며 일정 시간의 dip coating 이 끝난 시료는 2~15cm/min 속도로 끌어올려 약 3 분 동안 대기상태에 방치한 후 500 °C, air 분위기의 가열로에서 1시간 동안 열처리 하였다.

용액은 Si(OC₂H₅)₄ (98%, 비중 0.933, Fluka 사), C₂H₅OH (99.8, 비중 0.79, Fluka 사), H₂O(HLPC용, J.T.Baker 사) 그리고 PH 값을 조정하기 위한 소량의 HCl 을 첨가하여 혼합한 후 1시간동안 교반하였다.

실험에 사용된 용액은 H₂O/Si(OC₂H₅)₄ 의 mol 비를 2~4 가 되도록 조정하였으며 같은 mol 비의 경우 C₂H₅OH 의 양으로 점도를 조정하였다. 조성배합된 용액의 PH, 비중, 점도의 측정은 각각 PH meter (HM-305, DOA 사), density meter (DMA35, Anton paar 사), 그리고 falling ball type의 size No.1 viscosity meter 를 사용하였다.

2.2. Pyrosol에 의한 SnO₂:F 박막의 형성

a-Si 태양전지와 유리기판 사이에 형성되는 투명전도막 재료는 일반적으로 In₂O₃:Sn, SnO₂:Sb, SnO₂:F 등이 사용되고 있다. 그러나 In₂O₃:Sn 의 경우 In이 고가일 뿐만

아니라 화학적으로도 불안정하기 때문에, 저가, 양질의 투명전도막을 개발하기 위하여 Pyrosol 법에 의한 textured SnO₂ 박막을 집중적으로 연구하였다.

실험에 사용된 용액은 SnCl₄·5H₂O 와 NH₄F(日本 판공과학 제품, 특급)를 용매인 H₂O(미국 J.T. Burroughs社, HPLC용), C₂H₅OH(99.8% Fluka社) 와 혼합하고 반응촉매제인 HCl (35.4% 영국 Avondale lab社) 을 첨가하여 밀봉한 후 24 시간 경과후에 사용하였다.

dipping 에 의해 SiO₂ 박막이 형성된 유리기판을 세척후 열판위에 놓고, rotary pump 를 사용하여 반응실내를 10⁻² Torr 의 진공상태를 만든다음 2 l/min의 carrier gas (air, N₂ 또는 O₂)를 흘리면서 15 °C/min 의 속도로 열판을 가열 하였으며, 열판의 온도가 설정온도에서 안정되면 Carrier gas 의 유량과 냉각수량을 조정후 즉시 초음파 진동자를 가동하였다. 박막제조 이후에는 carrier gas 의 유량과 열판온도의 냉각 속도를 승온시의 동일하게 조정하여 약 100 °C 에 도달하면 SnO₂:F 박막이 형성된 유리기판을 회수하였다.

2.3. a-Si 태양전지의 제작

개발된 저가의 투명전도막 및 유리기판의 적응성을 판단 하기 위하여, 국내에서 제작된 plasma CVD 장치를 이용하여 p-i-n 구조의 a-Si 태양전지를 제작하였다. 이러한 과정은 태양전지 자체의 고효율화 보다는, 투명전도막 및 유리기판의 상대적인 성능평가가 목적이므로 <표 1>에 나타난 바와 같이 동일한 구조와 조건으로 태양전지를 제작하였다. 그리고 제작된 태양전지의 후면전극은 n층위에 Al을 진공증착하여 형성하였다.

<표 1> a-Si태양전지의 제작조건

	p	i	n
GAS MIXING RATIO	BWHS/SiH ₄ =1/100 SiH ₄ /H ₂ =1/10	SiH ₄ /H ₂ =1/10	PH ₃ /SiH ₄ =1/100 SiH ₄ /H ₂ =1/10
SUB-TEMP(C)	240	240	240
RF POWER(W)	15	15	15
THICKNESS(A)	120	4300	300

2.4. 특성측정

박막의 두께는 alpha step(Model 200, Tencor Co.) 으로 측정 하였으며, 광투과율은 UV-VIS spectrophotometer (Varian superscan IBE)를 사용하여 측정하였다. 전기적인 특성은 Van der Pauw 법에 의해 비저항을 측정하였으며,

전기적인 수송특성을 고찰하기 위해 Hall measurement 를 하였다. 측정중 Van der Pauw 패턴의 비대칭성에 의한 영향, 열 전기적인 영향 및 contact 부의 비균일성에 의한 영향등을 배제하기 위해 다음과 같이 전류 및 전압단자의 극성을 반복해서 바꾸고 또한 두 단자를 서로 바꾸어서 그 평균값 을 취하였다.

$$\frac{\Delta V}{4} = \frac{1}{4} (V(B+, i+) - V(B+, i-) + V(B-, i-) - V(B-, i+))$$

$$= V_h + V_e$$

$$V_h = \frac{\Delta V}{4} - V_e \quad \text{----- (4)}$$

여기서, V, V_h 및 V_e 는 각각 Hall 전극전압의 극성 변화 평균값, Hall 전압 및 Ettingshausen 전압이다. Hall 상수 를 R_h, 자기장 강도를 B, 전류들 i 라고 하면 Hall 정수는 다음과 같이 나타내어 진다.

$$R_h = \frac{d}{B \cdot i} \times V_h \quad \text{----- (5)}$$

따라서

$$\left(\frac{\Delta V}{4} - V_e\right) = \frac{R_h \cdot i}{10^8 \cdot d} \times B \quad \text{---- (6)}$$

Hall 계수 R_h 가 구해지면, mobility μ 와 carrier concentration n 은

$$\mu = R_h / \rho \quad \text{----- (7)}$$

$$n = \rho e \mu \quad \text{----- (8)}$$

의 관계식으로 구해진다.

또한 SEM(Cambridge Instrument)에 의한 박막의 표면관찰 및 X-ray diffraction 분석 (Rigaku Model D/Max-IIA) 을 행 하였다.

한편 제작된 태양전지의 전류-전압 특성은 Weathertronic사의 silicon solar cell pyranometer(model 3120)를 사용하여 빛의 세기를 AM 1(Air Mass 1=100 mW/cm²)에 가깝게 만들어진 solar simulator 를 사용하였다. 이때 광원은 250 W ENH 로 구성하였고, 바이어스 전압은 Trio PR-602A dc power supply 를 사용하였다. 또한 빛 조사시 시료의 온도가 올라가는 것을 방지하기 위하여 IR 흡수 필터를 사용하였다.

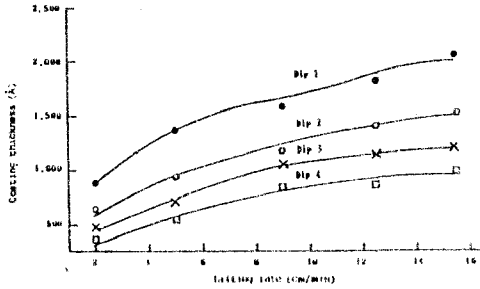
3. 실험결과와 고찰

3.1. dipping 에 의한 SiO₂ 박막의 특성

박막형성을 위하여 dipping 용액은 <표2>와 같이 서로 다른 비율로 조성되었으며, 용액의 조성비와 lifting 속도에 따른 두께의 변화는 [그림1]과 같다.

<표2> 용액조성과 물성

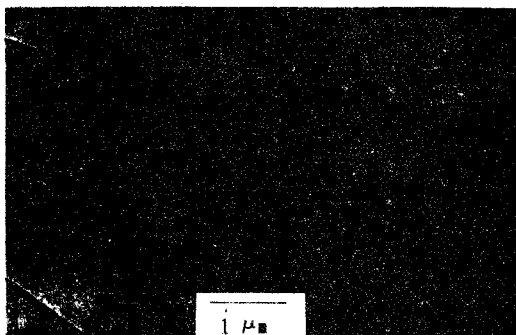
시료	Dip 1	Dip 2	Dip 3	Dip 4
TEOS(ml)	50	50	50	50
C2H5OH(ml)	100	150	200	250
H2O(ml)	8	13	13	13
H2O/TEOS(mol비)	2.0	3.2	3.2	3.2
PH	1.76	1.84	1.92	1.82
density(g/cm)	0.855	0.847	0.834	0.831
Viscosity(cp)	2.01	2.19	1.74	1.70



[그림 1] Lifting 속도에 따른 두께 변화

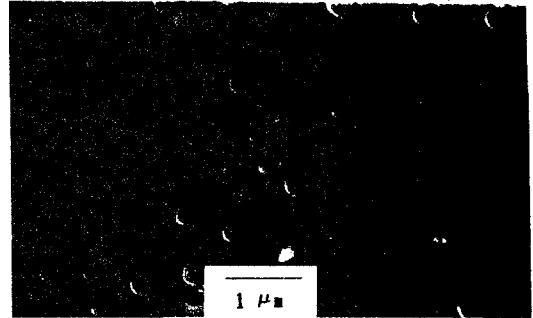
그림에 나타난 바와 같이 박막의 두께에 가장 큰 영향을 미치는 조성성분은 C₂H₅OH 이며, C₂H₅OH/TEOS 의 mol 비가 증가 할 수록 박막 형성 속도는 감소 하였다. 또한 lifting 속도를 증가하면 박막형성 속도는 증가하였다. 이러한 실험결과는, 박막두께는 용액의 점도가 높고, 비중과 표면장력이 낮을수록 증가하고 lifting 속도의 제곱근에 비례하며, H₂O/TEOS mol 비가 증가할 수록 감소한다는 연구 보고와 거의 일치 하였다.

그러나 SEM 표면 관찰 결과 박막형성 속도가 너무 빠를 경우 Dip1의 경우 [그림2] 와 같이 박막 전체에 균열이 나타났으며, 박막 두께가 두꺼울 수록 균열폭도 더욱 크게 나타났다. 이러한 현상은 급속한 형성에 따른 박막의 불균일성과 가열처리 이전의 박막내부의 불충분한 건조에 기인된 것으로 해석된다.



[그림 2] 박막 균열의 SEM 사진

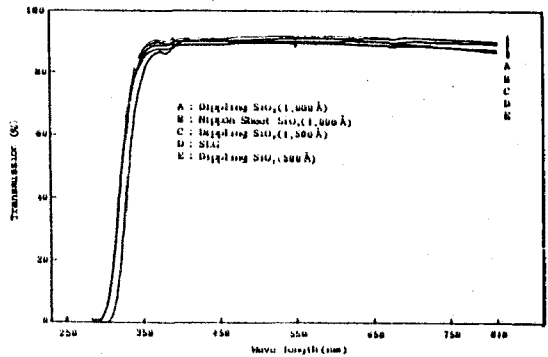
또한 C₂H₅OH 의 조성비가 가장 큰 Dip4의 경우에는 두께 600Å 에서 직경 약 50μm 의 구형 bubble 이 [그림3]과 같이 박막 전체에 분포되어 있었으며, bubble 의 크기도 두께가 1000Å 으로 두꺼워 지면 400-600 μm 로 증가 하였다.



[그림 3] 구형 bubble 의 SEM 사진

X-선 회절시험 결과 SiO₂ 박막은 비정질 상태였으며, SEM 관찰에서 박막내부의 pore 도 일부 확인되었다. 따라서 dip2 와 dip3 에서 가장 양질의 SiO₂ 박막을 얻을 수 있었으며, 특히 dip2 의 경우 박막 두께가 lifting 속도에 큰 영향을 받지 않으므로 dip2 용액과 5cm/min의 lifting 속도를박막형성 조건으로 선정하였다.

[그림4]는 이러한 조건에서 형성된 두께 500~2000 Å 범위의 SiO₂ 막을 기판유리와 함께 측정한 광투과율로써 파장 400~650 nm 에서 89~92 % 를 나타내었으며, 이러한 결과는 CVD 에 의해 SiO₂ 막이 형성된 borosilicate 유리 of 일본계품과 유사한 수준의 특성이다.



[그림 4] dipping 방법으로한 SnO₂ 박막과의 광투과율 비교

3.2. Pyrosol 법에 의한 SnO₂:F 박막의 특성

SnO₂:F 박막은 SnCl₄ · 5H₂O-NH₄F-C₂H₅OH-H₂O-HCl 용액을 사용하여 F/Sn 의 중량비를 0~6 %, 기판온도를 375 °C~475 °C 그리고 pyrosol 용액의 조성비를 변화시키면서 제작 하여 특성을 측정 분석하였다.

그 결과 F/Sn 중량비 4%, 기판온도 425 °C, SnCl₄에 대한 H₂O, C₂H₅OH 및 HCl 의 mol 비가 각각 100, 3.2 인 조성비에서 비저항 8~9 × 10⁻⁴ Ω · cm, 광투과율 75 % 수준의 가장 좋은 특성을 얻을 수 있었다.

한편 가장 일반적으로 사용되는 plasma CVD 에 의해 태양전지를 제작 할 경우 수소 플라즈마에 의한 SnO₂:F 박막의 특성변화를 관찰하기 위하여 <표3>의 실험 조건에서 내 plasma 성을 분석한 결과, <표4>에서와 같이 비저항은 약 10~30 % 증가 하였으며, 광투과율은 약 10~25 % 감소 하였다.

<표 3> 내플라즈마성 시험조건

Base Pressure (Torr)	6 × 10 ⁻⁴
Operating Pressure (Torr)	0.5
Substrate Temperature (°C)	250
RF Power Intensity (Watt/cm ²)	0.03
H ₂ flow rate (sccm)	10
Operating Time (min)	60

<표 4> plasma 처리 전후의 특성변화

Sample		Transmission %T	Resistivity R/R ₀
F/Sn (wt%)	Temp. (°C)		
1	400	0.92	1.15
2	400	0.97	1.15
4	400	0.79	1.25
5	400	0.92	1.13
6	375	0.91	1.09
7	425	0.76	1.24
8	450	0.74	1.30
9	475	0.88	1.10

R, R₀ : after plasma
T, R₀ : before plasma

이러한 현상은 플라즈마 분위기에서 SnO₂ 가 SnO, Sn 으로 환원되고 산소원자는 a-Si 과 반응하여 SiO₂ 를 형성 함으로써 태양전지의 성능에 악영향을 미칠 것으로 판단되나, SnO₂:F 박막의 형성조건과는 뚜렷한 관련성을 찾을 수 없으므로 별도의 내플라즈마성 처리가 강구 되어야 할 것으로 사료된다.

3.3. 태양전지의 적응특성

sodalime glass-SiO₂-SnO₂:F 구조로 형성된 기판위에 plasma CVD 로써 제작된 p-i-n 구조의 a-Si 태양전지의 기판특성과 태양전지 성능은 <표 5>와 같다.

이때 자체 개발된 태양전지 기판의 적응성을 상대적으로 비교분석하기 위하여 시료 S7, S8과 같은 상품화된 유리기판을 사용하여 동일한 조건에서 태양전지를 제작하였다.

표에서 나타난 바와같이 측정된 태양전지의 특성은 단락전류(Jsc) 는 10~15 mA/cm², 개방전압(Voc) 은 0.6~0.75 V, 충전율(F.F) 은 37~46 % 로써 대부분 4 % 이상의 변환효율을 나타내었다.

<표 5> a-Si 태양전지의 기판특성 및 성능

시료	투과율(%)	두께(Å)	편저항(Ω/□cm ²)	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	효율(%)
S1	82.5	4300	25	0.69	13.5	44.5	4.10
S2	79.5	5200	20	0.63	12.3	37.2	2.85
S3	78.0	5600	16	0.72	10.6	45.8	3.51
S4	72.0	6400	15	0.74	14.0	45.7	4.78
S5	74.5	9300	11	0.81	15.4	42.6	4.02
S6	85.0	2900	46	0.69	12.8	44.0	3.87
S7	75.0	7000	10	0.60	17.9	45.2	4.81
S8	88.3	2000	23.5	0.70	15.8	44.4	4.81

* 일본 Taiyo Yuden사의 SnO₂:Sb 기판
** 일본 Nippon Sheet Glass사의 SnO₂:F 기판

이러한 결과는 자체 개발된 저가의 기판을 사용한 태양전지가, 상품화된 일본제품을 기판으로 사용한 태양전지에 비해 약간 낮은 성능을 나타내었지만, 최근 동력자원연구소에서 C₂H₅OH 대신 CH₃OH 를 용매로 하여 개발된 SnO₂:F 박막의 경우 비저항과 광투과율 특성이 현저히 향상 되었으므로, 새로운 기판을 적용하였을 경우 선진제품과 유사하거나 또는 보다 나은 태양전지의 변환효율이 기대된다.

4. 결 론

a-Si 태양전지의 실용화를 위하여 저가의 재료 및 제조 기술을 적용한 투명전도막 기판의 연구결과는 다음과 같다.

가. 저가의 sodalime glass 를 유리기판으로 사용하기 위하여 Na 이온의 영향을 차단할 수 있는 SiO₂ 박막을 dipping 방법으로 형성하였으며, 300 Å/sec의 성장속도와 89~92 % 광투과율을 확인하였다.

나. SnCl₄ · 5H₂O-NH₄F-C₂H₅OH-H₂O-HCl 계 용액을 사용하여 Pyrosol 법으로 형성된 SnO₂:F 박막의 특성은 최적조건에서 8~9×10⁻⁴ Ω · cm 의 비저항과 75 % 의 광투과율을 나타내었다. 그러나 plasma 분위기에서 비저항과 투과율이 각각 10~30 % 및 10~25 % 의 특성 열화를 초래하였다.

다. 개발된 SLG-SiO₂-SnO₂:F 기판을 사용하여 plasma CVD 방법에 의해 p-i-n 구조의 a-Si 태양전지를 제작하고 성능을 측정한 결과 약 4 % 의 변환효율을 나타내었다.

라. 향후 SnO₂:F 박막의 최적형성조건과 dipping 방법의 개선 및 내 plasma 처리에 관한 연구를 계속할 경우, 제품화된 외국의 태양전지용 유리기판 보다 우수한 성능이 기대된다.

REFERENCE

1. 神谷 寛 : 表面 24(1986) 131
2. 윤경훈, 송진수, 강기환 : 전기학회 하계 학술대회 논문집 (1990)
3. H.N. Wieder : 'Laboratory Notes on Electrical & Galvanomagnetic Measurements', Elsevier, New York (1979)
4. P-Y Chu et al : Advanced Ceramic Materials, 3 (1988) 249