

열선 화학 기상 증착법에 의한 실리콘 박막 및 태양전지 특성

김상균¹⁾²⁾, 이정철¹⁾, 전상원¹⁾, 임충현¹⁾,
안세진¹⁾, 윤재호¹⁾, 김석기¹⁾, 송진수¹⁾, 박성주²⁾, 윤경훈^{1)*}

Silicon thin films and solar cells by HWCVD

Sang-Kyun Kim¹⁾²⁾, Jeong Chul Lee¹⁾, Sang Won Jeon¹⁾, Chung Hyun Lim¹⁾, Sae Jin Ahn¹⁾,
Jae Ho Yun¹⁾, Seok Ki Kim¹⁾, Jinsoo Song¹⁾, S-J Park²⁾ and Kyung Hoon Yoon^{1)*}

Key words : Solar cell(태양전지), thin film silicon(박막 실리콘), HWCVD(열선화학기상증착법)

Abstract : 최근 열선 화학 기상 증착법(HWCVD)은 낮은 온도에서 TFT용 poly Si 증착을 할 수 있다는 점과 실리콘 박막을 빠른 속도로 증착할 수 있다는 점에서 각광을 받고 있다. 본 연구에서는 HWCVD를 이용하여 태양전지를 제조하고 그 특성을 평가하였다.

조건에 따른 실리콘 박막의 특성 변화를 알기 위해 corning glass 및 실리콘 wafer에 다양한 조건에서 단위 박막(intrinsic layer)을 증착하였고 이 결과를 바탕으로 p/i/n 구조의 태양전지를 제조하였다. Ta 열선 온도는 1700 ~ 2000도였고 가스 원료인 SiH₄와 수소의 비율을 조절하면서 그 영향을 관찰하였다. 태양전지의 경우 p층과 n층은 PECVD로 증착하였으며 단위박막 및 태양전지 i층 증착시 기판과 열선간의 거리는 7cm, 기판 온도는 200°C와 250°C로 고정하였고 작업압력은 30mTorr 였다. 단위 박막 특성 평가를 위해 암/광 전도도, SEM, Raman Scattering, FT-IR 등을 사용하였으며 태양전지 특성 평가를 위해 I-V 및 Spectral response를 측정하였다.

열선 온도가 증가함에 따라 증착속도 및 결정화 비율은 증가하였다. 특히 비정질에서 결정질로 전이되는 구간은 매우 좁았으며 여러 분석 방법에서 일치되는 결과를 보였다. SiH₄ 유량이 늘어날수록 비정질이 결정질로 바뀌는 열선 온도가 증가하였으며 기판 온도가 낮을 경우 또한 결정질로 바뀌는 열선 온도가 증가하였다.

태양전지의 경우 열선 온도가 증가함에 따라 V_{oc} 및 FF가 낮아졌으며 J_{sc}는 증가하는 경향을 보였으며 결정질 비율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향은 quantum efficiency 결과에서도 확인할 수 있었다.

subscrip

- HWCVD : hot-wire chemical vapor deposition
- μc-Si : microcrystalline silicon
- 단위박막 : intrinsic layer
- 암/광전도도 : dark/photo conductivity
- photosensitivity : 광전도도/암전도도 ratio
- SC : SiH₄ / (SiH₄ + H₂) ratio

1. 서론

최근 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있는 상황에 태양전지는 미래의 에너지원으로 각광받고 있다. 여러 형태의 태양전지 중 실리콘을 이용한 태양전지는 실리콘 재료가 풍부하다는 점과 현재의 반도체 산업 장비를 이용하여 쉽게 생산할 수 있다는 점에서 실현 가능성이 가장 높다고 할 수 있다. 그러나 태양전지가 상업적으로 성공하기 위해서 가장 큰 걸림들은 화석연료 기반의 에너지 형태에 비해 약 10배 비싸다는 점이다. 그러므로 비용 절감이 필수적인 요소이며 특히 박

막형태의 μc-Si 태양전지는 1~2 μm 정도의 두께로 구현 가능하므로 이로 인한 낮은 재료비와 높은 효율로 인해 현재의 벌크형태를 대체할 대안 중 하나로 생각되고 있다. Kaneka corp.에서는 효율 10%의 p-i-n 형태 박막 태양전지와 14%의 비정질/μc-Si tandem 태양전지를 보고하였고 그의 여러 그룹에서도 비슷한 수치의 결과를 내고 있다.¹⁾

현재 PECVD를 사용하는 μc-Si 증착은 그 속도가 1~2 A/s 수준으로 느리고 이를 개선하기 위한 VHF-CVD는 사용하는 높은 주파수로 인하여 대형화에 한계가 있다. 한편 HWCVD는 빠른 증착 속도와 대형화라는 두 가지 문제를 해결할 수 있는 대안으로 많은 관심을 얻고 있다. 특히 같은 양의 SiH₄를 흘렸을 때 결정화에 중요한 요소인 수소 원자가 PECVD에 비해서 10배 정도 더 발생되어 상대적으로 쉽게 결정화를 시킬 수 있다는 장점²⁾이 있어 태양전지 뿐 아니라 TFT용 poly-Si을 증착하는데 유리하다는 점이 있다.

최근 Jülich 그룹에서는 기판 온도를 적절하게 조절하여 우수한 특성의 μc -Si를 증착하였으며 효율 9.4%의 태양전지를 제조하였다고 보고하였다³⁾. 하지만 증착속도는 1Å/s 수준으로 아직 낮고 열선 온도가 태양전지에 미치는 특성이 언급되지 않았다. 본 연구에서는 HWCVD로 μc -Si 단위 박막 및 태양전지를 증착하고 여러 변수들 특히 열선 온도의 영향에 대해 다루었다.

2. 실험

Corning glass(Corning 1737) 및 실리콘 wafer에 다양한 조건에서 단위 박막(intrinsic layer)을 증착하였고 이 결과를 바탕으로 p/i/n 구조의 태양전지를 제조하였다. 직경 0.5mm의 Ta wire 두 가닥을 열선으로 사용하였고 2-wave optical pyrometer로 관찰한 온도는 1700~2000°C이었다.

가스 원료인 SiH₄와 H₂의 총 유량은 50sccm으로 고정하였고 SiH₄ / H₂ 비율을 5~7%로 조절하면서 열선 온도의 영향을 관찰하였다. 태양전지의 경우 p층과 n층은 PECVD로 증착하였으며 단위박막 및 태양전지 i층 증착시 기판과 열선간의 거리는 7cm, 설정된 기판온도는 200°C~350°C이었으며 작업압력은 30mTorr 이었다. 정확한 기판 온도를 알기 위해 열전대를 이용하여 온도를 측정하였으며 측정된 온도는 설정 온도의 60% 수준이었다.

단위 박막 평가를 위해 500~600nm의 박막을 증착한 후 Al 전극을 형성하고 암/광전도도를 측정하였고 SEM, Raman Scattering, FT-IR 등을 사용하여 미세조직을 분석하였으며 태양전지 특성 평가를 위해 I-V 및 Spectral response를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 단위 박막 특성

3.1.1 열선 온도의 영향

열선 온도의 영향을 알기 위해 기판온도를 250°C로 설정한 후 암/광 전도도를 측정하였으며 그림 1은 SC=6% 일 때 결과이다. 암전도도는 온도가 올라갈수록 증가하였으며 특히 1850°C 이상에서 크게 증가하는 경향을 보였다. 한편 광전도도는 열선 온도에 영향을 받지 않았다. 이로 인하여 photosensitivity는 1850°C를 경계로 크게 감소하였다. 또한 SiH₄ 유량이 증가함에 따라 photosensitivity가 감소하는 열선 온도도 증가하는 경향을 보였다.

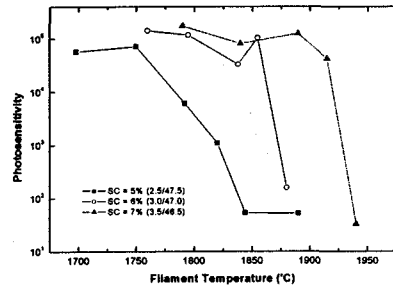
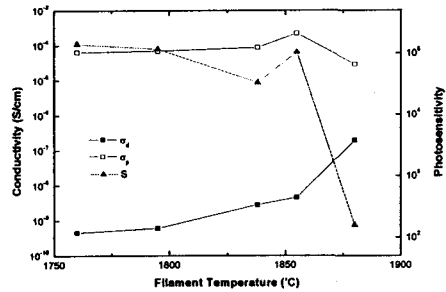


Fig. 1 열선 온도에 따른 전도도 변화
(1) SC=6% Tsub=250도 열선 온도에 따른 전도도 변화
(2) SC=5%, 6%, 7%에서 photosensitivity 변화

특정 온도에서 photosensitivity가 크게 감소하는 원인을 알기위해 라만 분광 및 FT-IR을 이용하여 미세조직을 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다. SC=6% 기판 온도 250°C 경우 1850°C 이후 결정질 Si peak에 해당하는 520 cm⁻¹ peak이 증가하는 것이 관찰되었으며 FT-IR에서도 2090cm⁻¹ peak의 증가를 볼 수 있었다. 이 두 가지 분석 결과로부터 1850도 이후 결정화가 매우 급속히 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 현상은 SEM을 통해서도 직접 관찰할 수 있다. 그림 2-3은 1850도와 1875도에서 각각 증착한 단위박막의 단면 사진이다. 1850도에서는 표면에만 결정들이 존재하지만 1875도에서는 코닝 글래스 근처에서 결정화가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다.

그림 2-4는 각 조건에서 측정한 Raman 결과를 비정질에 해당하는 480cm⁻¹과 결정질에 해당하는 500cm⁻¹과 520cm⁻¹ 세 가지의 가우시안 곡선으로 deconvolution하여 결정화도를 계산한 결과이다. SiH₄의 양이 증가할수록 결정화가 시작되는 열선 온도가 다름을 알 수 있었다.

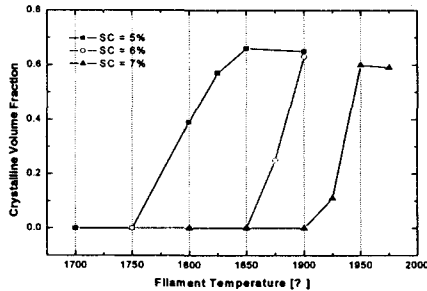
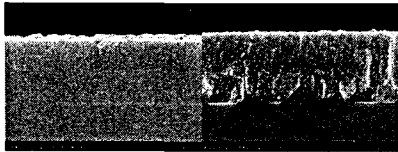
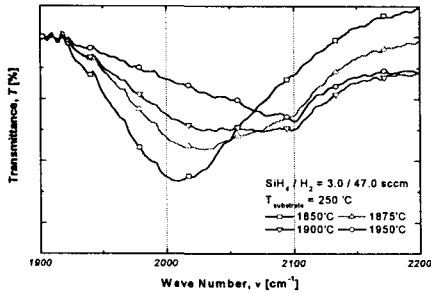
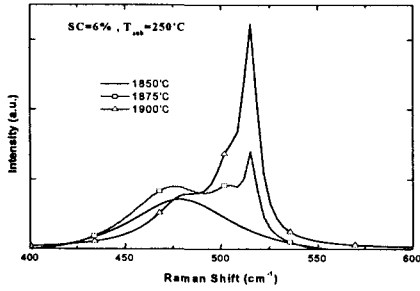
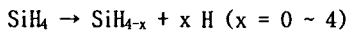


Fig. 2 열선 온도에 따른 결정화도 변화
 (1) Raman Scattering 결과 (2) FT-IR 결과
 (3) SC=6% 1850도(왼쪽)와 1875도(오른쪽) SEM 사진
 (4) Raman Scattering 결과에서 계산된 결정화도

이와 같이 열선 온도가 올라가면서 좁은 온도 구간 내에서 결정화가 진행되는 다음과 같이 이해할 수 있다.



열선 표면에서는 위와 같은 분해 반응이 일어나서 SiH_{4-x} radical과 수소 원자들이 기판에 닿게 된다. 한편 SiH_3 으로 대표되는 radical들은 실

리콘 위에서 sticking efficiency가 매우 좋은 것으로 알려져 있으며 이로 인하여 surface mobility는 매우 낮아서 치밀한 조직을 형성하기가 어렵다. 그러나 radical이 닿기 전에 수소 원자들이 표면에 존재한다면 radical들의 표면 확산 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 열선 온도가 올라가서 SiH_4 이 많이 분해 될수록 증착속도가 증가하는 한편 수소 원자 또한 증가하여 결정화에 도움을 주는 것으로 생각된다.⁴⁾

또한 수소 원자는 높은 에너지 상태의 불안정한 Si-Si 결합을 끊어내는 에칭 효과가 있다고 알려져 있다. 수소 원자에 의해 불안정한 Si-Si 결합이 제거되고 낮은 에너지 상태의 Si-Si만 남게 되어 결정질 형성에 도움을 준다고 알려져 있다⁵⁾. 이외에도 비정질 실리콘의 불안정한 Si-Si 사이에 수소원자가 두 개가 들어가 수소 사이의 반발력으로 인하여 박막 내의 압축응력이 상승하고 이로 인하여 결정화가 촉진된다는 이론도 있다⁶⁾. 이론들의 공통점은 수소 원자가 증가하면 $\mu\text{-c-Si}$ 의 결정화도가 증가한다는 것으로 말할 수 있다.

3.1.2 기판 온도의 영향

라만 측정 결과 동일한 열선 온도와 SiH_4 유량에 대해 기판 온도가 올라갈수록 결정화도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Radical의 표면 확산이 잘되어 결정화에 도움을 주는 것으로 생각된다. 한편 기판 온도가 올라갈수록 수소는 기판에서 떨어져 나가는 경향이 있는데 기판 온도 500도 이상의 조건에서는 $\mu\text{-c-Si}$ 성장이 잘 안되는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 하지만 본 실험 조건에서는 기판 설정 온도가 300도일 경우 열선 복사열에 의한 상승을 고려하더라도 실제 온도는 250도 미만이므로 이를 확인하지는 못하였다.

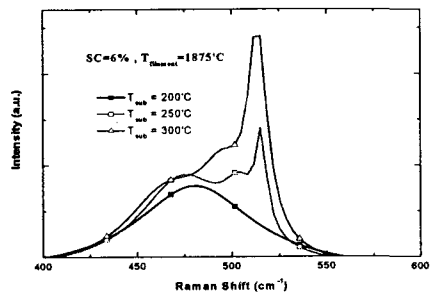


Fig. 3 기판 온도에 따른 결정화도 변화

3.2 태양 전지 특성

단위 박막 결과를 바탕으로 태양전지를 제작하였다. HCl로 에칭한 ZnO:Al를 사용하였으며 p층

과 n층은 PECVD를 사용하였고 textured ZnO:Al/p-type μ c-Si/i/n-type a-Si/Ag superstrate 구조의 태양전지를 제작하였다. p층과 n층은 20nm, 30nm 정도이며 단위 박막 두께는 약 1.2 μ m이고 SC=5% 기판온도는 250도이다.

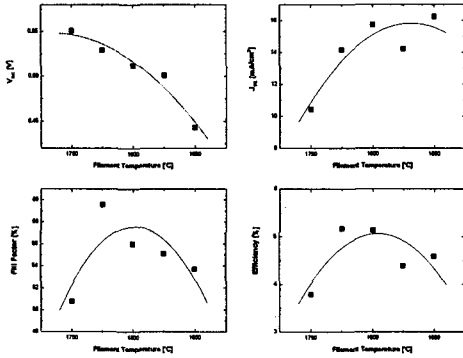


Fig. 4 열선 온도에 따른 태양전지 특성

결정화가 진행될수록 Voc는 감소하고 Jsc는 증가하는 경향을 보였다. FF와 전체 효율은 1800도에서 최적의 결과를 보였는데 그림 1과 그림 2에서 나타난 바와 같이 SC=5%, 열선온도 1800도에서는 약 40% 정도의 결정화도와 1000정도의 photosensitivity를 보였었다. 이는 μ c-Si 태양전지가 비정질/결정질 transition 영역에서 최적의 특성을 보인다는 보고⁷⁾와 일치하고 있다.

그림 5는 태양전지의 내부 양자효율을 측정한 것이다. 언급한 바와 같이 열선 온도가 증가할수록 면적 즉 전류가 증가함을 알 수 있다. 1775도와 1800도를 비교하면 400~600nm 구간에서 많은 차이를 보이는데 이는 p/i 계면에 결함이 많이 생성되었다는 것을 의미하며 래디컬의 표면 확산속도가 충분하지 못하여 결정성이 떨어진 것으로 추정된다⁸⁾. 1750도에서는 다른 온도에 비해 단파장 뿐 아니라 장파장 영역에서도 낮은 효율을 보였는데 이는 단위 박막 결과에서 나타났듯이 결정화도가 낮기 때문이라고 생각된다.

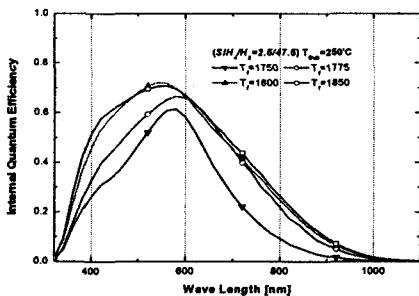


Fig. 5 열선 온도에 따른 내부 양자 효율

4. 결론

HWCVD를 이용하여 단위 박막을 증착하고 열선 온도가 미치는 영향을 분석하였다. 좁은 온도 구간 내에서 실리콘 비정질이 결정질로 바뀌었으며 SiH₄ 유량이 증가할수록 결정질로 바뀌는 온도는 증가하였다. 이는 박막 실리콘 결정화에 중요한 역할을 하는 수소의 양이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 기판 온도가 증가할수록 결정질로 바뀌는 온도가 낮아졌는데 이는 실리콘 박막 성장 요소인 SiH_x 래디컬의 표면 확산 속도가 증가했기 때문으로 생각된다.

단위 박막 실험 결과를 바탕으로 SC 5% 기판 온도 250도에서 태양전지를 제작하였다. 열선 온도 1800도에서 효율 최대치를 보였는데 이는 단위 박막 조건에서 결정화도가 40% 정도가 되는 조건으로 우수한 특성의 태양전지가 얻어지는 구간이다.

References

- [1] K. Yamamoto Very thin film crystalline silicon solar cells on glass substrate fabricated at low temperature. IEEE Transaction on Electron Devices 1999; 10:2041
- [2] H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, Y. Nozaki, A. Masuda, H. Matsumura Direct detection of H atoms in the catalytic chemical vapor deposition of the SiH₄/H₂ system (2002) J. Appl. Phys. 91 1650
- [3] S. Klein, F. Finger, R. Carius, H. Wagner, M. Stutzmann Intrinsic amorphous and microcrystalline silicon by hot wire deposition for thin film solar cell applications (2001) 395 205
- [4] A. Matsuda Formation kinetics and control of microcrystallite in μ c-Si:H from glow discharge plasma (1983) 59/60 767
- [5] A. Matsuda Microcrystalline silicon Growth and device application (2004) 338-340 1
- [6] Hiroyuki Fujiwara, Michio Kondo, A. Matsuda Stress-Induced Nucleation of Microcrystalline Silicon from Amorphous Phase (2002) Jpn. J. Appl. Phys. 41 2821
- [7] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics (2000) 62 97
- [8] A. Mahan Hot wire chemical vapor deposition of Si containing materials for solar cells (2003) 78 299