

PECVD SiN_x 박막의 다결정 실리콘 태양전지에 미치는 영향

Influence of PECVD SiN_x Layer on Multicrystalline Silicon Solar Cell

김 정^{1,a}
(Jeong Kim^{1,a})

Abstract

Silicon nitride (SiN_x) film is a promising material for anti-reflection coating and passivation of multicrystalline silicon (mc-Si) solar cells. In this work, a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system with batch-type reactor tube was used to prepare highly robust SiN_x films for screen-printed mc-Si solar cells. The Gas flow ratio, $R=[SiH_4]/[NH_3]$, in a mixture of silane and ammonia was varied in the range of 0.091-0.235 while maintaining the total flow rate of the process gases to 4,200 sccm. The refractive index of the SiN_x film deposited with a gas flow ratio of 0.091 was measured to be 2.03 and increased to 2.37 as the gas flow ratio increased to 0.235. The highest efficiency of the cell was 14.99 % when the flow rate of SiH₄ was 350 sccm ($R=0.091$). Generally, we observed that the efficiency of the mc-Si solar cell decreased with increasing R . From the analysis of the reflectance and the quantum efficiency of the cell, the decrease in the efficiency was shown to originate mainly from an increase in the surface reflectance for a high flow rate of SiH₄ during the deposition of SiN_x films.

Key Words : Solar cell, Passivation, Multicrystalline silicon

1. 서론

다결정 실리콘 기판은 표면과 내부에 많은 결함과 금속 불순물을 포함하고 있으며, 특히 결정경계에 많이 존재한다. 이러한 결함과 불순물들은 외부광자에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합을 유발하게 되고 결과적으로 다결정 실리콘 태양전지의 효율을 감소시키게 된다. 이러한 문제를 해결하는 가장 좋은 방법 중의 하나는 태양전지 제조 시, SiN_x 공정을 이용하는 것이다. SiN_x 박막에 포함되어 있는 많은 양의 수소가 다결정 실리콘 내부의 재결합 센터를 비활성화시키는 수소 패시베이션에 의해 기판 내부의 소수캐리어의 수명을 증가시키는 중요한 역할을 한다는 사실이 잘 알려져 있다

[1]. 이러한 SiN_x 박막의 패시베이션은 일반적으로 SiN_x 박막을 PECVD 방법으로 증착시킬 때 가장 두드러진다고 알려져 있다.

다결정 실리콘 기판의 벌크 패시베이션은 SiN_x 박막 내부에 존재하는 수소에 의해 얻어진다고 보고되어지고 있다[2]. 박막의 증착 후 열처리 공정 중에 SiN_x 막 내부의 수소가 실리콘 기판 내부로 확산되고 재결합 센터와 반응하여 화학적으로 안정된 복합체(complex)를 형성한다. 반면에, Boehme 등[3,4]은 태양전지의 전기적인 성질이 개선되는 원인은 몇 층의 실리콘 산화막이 기판 표면에 형성됨으로써 실리콘 기판과 SiN_x 박막의 계면층이 패시베이션되기 때문이라고 설명하였다.

위에서 언급한 패시베이션 효과 외에도, SiN_x 박막은 실리콘 태양전지의 반사방지막으로서도 사용된다. 특히, PECVD 방법으로 증착한 SiN_x 반사방지막의 firing-through 공정을 기반으로 하는 스크린프린팅 공정은 상업용 태양전지의 효율을 증가시키는데 있어 매우 효율적이다[5-7].

1. 세종대학교 전자공학과

(서울시 광진구 군자동 98)

a. Corresponding Author : kimjeong@sejong.ac.kr

접수일자 : 2005. 5. 26

심사완료 : 2005. 6. 8

본 연구에서는 스크린프린팅 방법으로 다결정 실리콘 태양전지를 제작할 때 SiN_x 박막을 굴절률을 변화시키면서 적용하였다. 낮은 표면반사율과 연관 지어 가장 최적화된 패시베이션 조건을 알아보고 다결정 실리콘 태양전지의 효율이 증가되는 원인을 분석하였다.

2. 실험

2.1 SiN_x 증착

Centrotherm에서 제작한 PECVD 시스템을 이용하여 수소가 풍부한 SiN_x 박막을 증착하였다. 수평형 튜브형태의 PECVD 퍼니스(furnace)는 12.5 cm×12.5 cm 크기를 가지는 다결정 실리콘 기판에 대해 한 배치에 72장의 공정이 가능한 용량을 가지고 있다. 증착온도는 400~450 °C 사이에서 조정하였다. SiN_x 박막의 굴절률을 변화시키기 위해 공정 가스의 유량비($R=[\text{SiH}_4]/[\text{NH}_3]$)를 변화시켰는데, 공정 가스의 전체 유량은 4,200 sccm으로 고정하였다. SiN_x 박막의 굴절률과 두께는 타원계(ellipsometer) 시스템을 이용하여 측정하였다.

2.2 태양전지 제작 공정

스크린프린팅 태양전지를 제작하기 위한 기판으로는 두께가 320~350 μm 이고 비저항이 0.7~1.0 Ωcm 인 p형 다결정 실리콘 기판을 사용하였다. 먼저 알칼리 용액으로 기판 표면의 saw damage를 제거하였다. 이 과정에서 기판 표면이 texturing 되면서 표면반사율이 약간 감소하게 된다. 에미터(emitter) 확산 공정 전에 RCA I, RCA II, HF 용액으로 기판을 세척하는데, 각각 기판 표면의 유기물, 금속 불순물, 실리콘 산화막을 제거하기 위해 사용하였다. n형의 에미터는 고온에서 POCl_3 원료를 사용하여 인(phosphorus)을 도핑함으로써 형성하였다. 기판 표면의 sheet 저항은 phosphorus silicate glass(PSG)를 에칭한 후 30 Ω/\square 정도가 되도록 조절하였다. 에미터 형성 후에 특정한 굴절률을 갖는 SiN_x 박막을 약 800 Å의 두께로 증착하였다.

본 연구에서는 서로 다른 굴절률을 갖는 4 그룹의 SiN_x 박막을 실란 가스와 암모니아 가스의 유량비를 변화시키면서 준비하였다. 금속전극을 형성하기 위하여 기판의 전면과 후면에 각각 은(Ag) paste와 알루미늄(Al) paste를 스크린프린팅 하였다. 세 가지의 열처리공정, 즉 SiN_x 열처리, 후면의 Al 열처리, 전면의 Ag firing-through 공정은 분

태양전지 제조 공정에서는 한번의 열처리 공정으로 동시에 수행하였다. 이렇게 제작된 다결정 실리콘 태양전지의 효율은 solar simulator와 양자효율 측정시스템을 이용하여 확인하였다.

2. 결과 및 분석

그림 1은 서로 다른 유량비에 따라 다결정 실리콘 기판 위에 증착시킨 SiN_x 박막의 굴절률을 보여준다. 실란 가스의 유량은 150 sccm의 간격으로 350 sccm부터 800 sccm까지 증가시켰는데, 실란 가스와 암모니아 가스의 전체 유량은 4,200 sccm으로 고정시켰다. 즉 실란 가스와 암모니아 가스의 혼합 가스의 유량비, R 을 0.091~0.235 범위에서 변화시켰다. $R=0.091$ 조건에서 증착한 SiN_x 박막의 굴절률은 2.03이었고, R 이 0.235로 증가함에 따라 굴절률도 2.37까지 증가됨을 알 수 있다. 반사방지 효과는 사용한 반사방지막의 굴절률(n_{ARC})이 다음의 조건을 만족할 때 최적화된다.

$$n_{ARC} = \sqrt{n_{c-Si}} \quad (1)$$

이 때, n_{c-Si} 은 결정질 실리콘의 굴절률로 빛의 파장에 따라 달라진다(빛의 파장이 650 nm 일 때 $n_{c-Si}=3.84$). 즉, 가장 최적화된 SiN_x 박막의 굴절률은 빛의 파장이 650 nm인 경우 1.96으로 박막 제조 공정 시 실란 가스의 유량이 낮아야 함을 의미한다. 그런데, SiN_x 박막 내에 포함되어 있는 수소

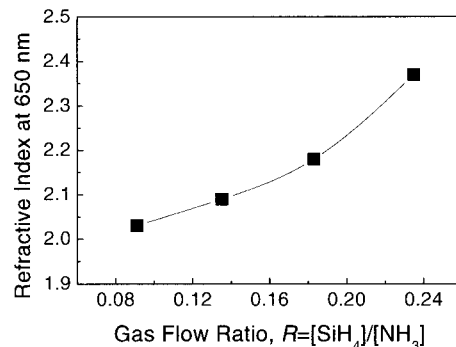


그림 1. 서로 다른 유량비, R 에 따른 SiN_x 박막의 굴절률.

Fig. 1. Refractive indices of SiN_x films deposited with different gas flow ratios, R .

의 함유량은 유량비, R 이 커질수록 증가하는 경향이 있다[8]. 따라서 다결정 실리콘 기판의 효과적인 벌크 패시베이션 관점에서 보면 SiN_x 박막은 R 이 큰 조건에서 증착시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 하나의 SiN_x 증착 조건에서 10 셀씩 제작하여, 4 조건으로 총 40 셀의 태양전지를 준비하였다. 그림 2는 스크린프린팅 방법으로 전극을 만들고 PECVD SiN_x 박막을 반사방지막으로 사용한 다결정 실리콘 태양전지의 효율 분포를 보여주고 있다. 효율은 각 그룹 내의 10 셀의 평균으로 구했고, 그룹 내의 표준편차를 동시에 나타내었다. 태양전지의 효율은 실란 가스의 유량이 350 sccm ($R=0.091$)이거나 500 sccm ($R=0.135$)인 경우에는 거의 차이가 없었지만, 전체적인 경향은 실란 가스의 유량이 증가할수록 효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이 번 실험에서 얻은 최고 효율은 $R=0.091$ 일 때 얻은 14.99 %이었다.

태양전지의 효율, η 는 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{IN}} \quad (2)$$

이때, FF 는 곡선 인자, V_{oc} 는 개방전압, I_{sc} 는 단락전류, P_{IN} 은 태양전지에 입사되는 태양광의 에너지를 각각 나타낸다. 그림 3은 태양전지의 전류-전압 측정으로부터 얻은 셀 파라미터들을 보여주고 있다. 가스의 유량에 따른 셀 파라미터의 변화 중에서 특히 단락전류밀도(J_{sc})가 가장 밀접한 관

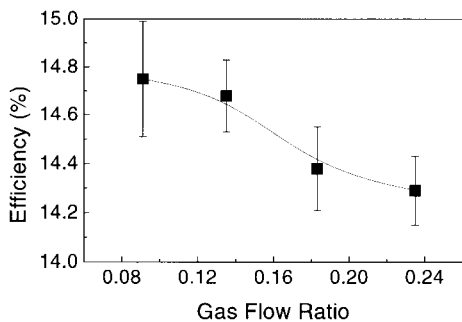


그림 2. 유량비에 따른 다결정 실리콘 태양전지의 효율.

Fig. 2. Efficiencies of mc-Si solar cells for different gas flow ratio.

련성을 보여주고 있다. 반면에 개방전압이나 곡선 인자는 가스의 유량비에 따라 크게 변화하지 않는 모습을 보이고 있다. 오히려 다결정 실리콘 태양전지의 경우, 전극형성을 위한 열처리 공정이나 edge isolation 조건 등이 개방전압과 곡선인자에 더 많은 영향을 주는 것으로도 알려져 있다.

태양전지로부터의 전류밀도와 관련된 정보를 얻기 위해, 파장에 따른 태양전지의 외부양자효율(external quantum efficiency)을 측정하였다. 그림 4에 보는 바와 같이 적외선 파장 영역에서는 SiN_x 증착조건에 따른 태양전지의 외부양자효율은 별다른 차이를 보여주지 않고 있다. 이러한 결과는 태양전지 내부에 존재하는 소수캐리어의 확산거리가 R 에 따라서, 다시 말하면, SiN_x 박막의 굴절률에 따라서 영향을 받지 않았다는 것을 의미한다[9]. 반면에 빛의 파장이 400~800 nm인 영역에서는 외부양자효율이 크게 감소하는 것을 알 수 있는데, 이러한 외부양자효율의 감소가 그림 2에서와 같은 R 의 증가에 따른 태양전지의 효율의 감소로 나타나게 되었다.

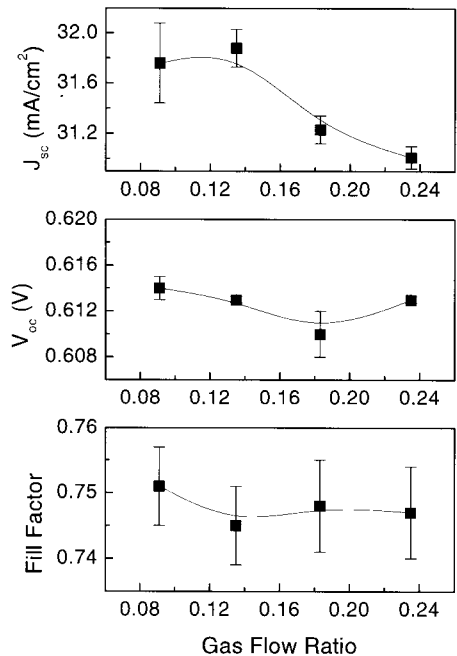


그림 3. 단락전류밀도, 개방전압, 곡선인자의 R 에 대한 의존성.

Fig. 3. Dependences of the cell parameters, J_{sc} , V_{oc} , and fill factor on the R .

좀 더 흥미로운 결과는 내부양자효율(internal quantum efficiency)을 동일한 파장 영역에서 비교할 때 얻을 수 있다. 만일 SiN_x 박막에서 빛의 흡수를 무시한다면, 각 파장에서의 내부양자효율(IQE(λ))은 측정된 외부양자효율(EQE(λ))과 표면반사율(R(λ))을 이용하여 다음과 같이 계산되어진다.

$$IQE(\lambda) = EQE(\lambda) / (1 - R(\lambda)) \quad (3)$$

이 때, λ 는 자유공간에서 빛의 파장이다. 위 식으로부터 계산된 내부양자효율을 그림 5에 나타내었다.

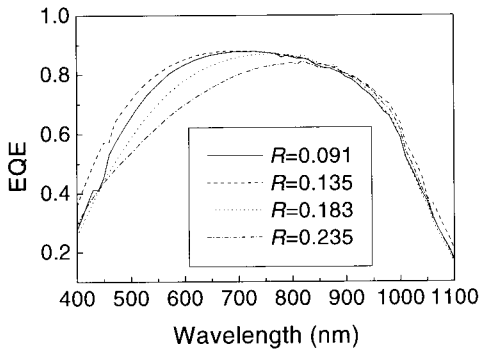


그림 4. 파장에 따른 외부양자효율.
Fig. 4. External quantum efficiency (EQE) as a function of the wavelength.

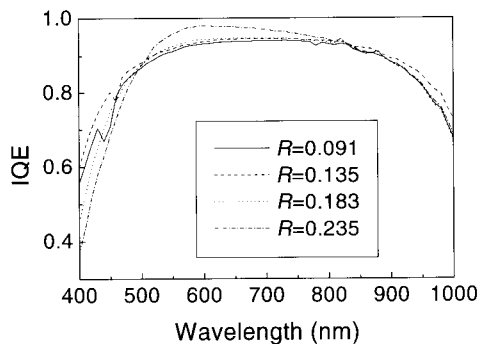


그림 5. 파장에 따른 내부양자효율.
Fig. 5. Internal quantum efficiency (IQE) as a function of the wavelength. It was calculated from the external quantum efficiency and the reflectance measured at the same position in the cell.

양자효율과 표면반사율을 측정하는 시스템의 약간의 에러와 양자효율과 표면반사율을 측정하는 기관 상의 위치에 대한 에러를 감안한다면, 가스의 유량비에 따른 내부양자효율의 변화는 거의 없는 것을 확인 할 수 있다. 결론적으로, PECVD 방법으로 SiN_x 박막을 증착할 때 가스 유량비에 따라 박막의 굴절률이 달라지지만 태양전지 내부의 소수캐리어의 활동에는 영향을 주지 않았다. 즉, SiN_x 박막 내부에 존재하는 수소는 다결정 실리콘 기판의 벌크 패시베이션에는 큰 역할을 하지 않았다. 그러나, SiN_x 박막은 태양전지의 표면반사율을 낮추는 반사방지막과 다결정 실리콘 기판의 표면 패시베이션을 위한 역할을 수행함으로써 태양전지의 효율을 증가시키는 기능을 가지고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

스크린프린팅 방법으로 제작한 다결정 실리콘 태양전지의 반사방지막과 기판의 패시베이션을 위해 PECVD SiN_x 박막을 도입하였다. SiN_x 박막 증착 시, 전체 가스의 유량은 고정시키면서 가스 유량비, R을 0.091~0.235 범위에서 변화시켰다. 박막의 굴절률은 R=0.091에서 2.03이었고 R이 증가함에 따라 굴절률도 증가하였다. R에 따른 굴절률의 증가는 태양전지의 표면반사율의 증가를 가져왔고, 따라서 본 연구 범위에서의 태양전지의 최고 효율은 가장 낮은 유량비인 R=0.091에서 14.99 %로 나타났다. 효율의 감소는 주로 단락전류밀도의 감소와 밀접한 관련이 있음을 확인하였는데, 태양전지의 양자효율과 표면반사율의 측정으로부터 R의 증가는 다결정 실리콘 기판의 표면반사율의 증가를 유발하고 결국 태양전지의 효율을 감소시킨다는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

[1] L. Cai, A. Rohatgi, S. Han, G. May, and M. Zou, "Investigation of the properties of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and its effect on silicon surface passivation", J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 11, p. 5885, 1998.
[2] H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, G. Agostinelli, J. Szlufcik, T. Pernau, W. M.

- Arnoldbik, H. D. Goldbach, and R. E. I. Schropp, "Investigation on mc-Si bulk passivation using deuterated silicon nitride", Proc. 3rd WCPEC, p. 983, 2003.
- [3] C. Boehme and G. Lucovsky, "H loss mechanism during anneal of silicon nitride: Chemical dissociation", J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 10, p. 6055, 2000.
- [4] C. Boehme and G. Lucovsky, "Origins of silicon solar cell passivation by SiN_x:H anneal", J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 299-302, p. 1157, 2002.
- [5] K. Shirasawa, K. Fukui, K. Okada, Y. Inomata, H. Takahashi, Y. Fukawa, and S. Fujii, "Over 17 % large area multicrystalline silicon solar cells", Proc. 14th EPVSEC, p. 384, 1997.
- [6] F. Duerckx, J. Szlufcik, A. Ziebakowski, J. Nijs, and R. Mertens, "Simple and efficient screen printing process for multicrystalline silicon solar cells based on firing-through silicon nitride", Proc. 14th EPVSEC, p. 792, 1997.
- [7] 조은철, 조영현, 김동섭, 이수홍, 지일환, "실리콘 태양전지의 개발현황", 전기전자재료학회논문지, 8권, 3호, p. 362, 1995.
- [8] W. A. Lanford and M. J. Rand, "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride", J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 4, p. 2473, 1978.
- [9] M. A. Green, A. W. Blakers, and C. R. Osterwald, "Characterization of high-efficiency silicon solar cells", J. Appl. Phys., Vol. 58, No. 11, p. 4402, 1985.