

투광성 박막 태양전지에 대한 연구

김현철 · 안병기 · 이재신
재료금속공학부

<요 약>

SnO₂ 투명전도막이 형성된 유리기판 위에 비정질 SiC와 Si 박막을 차례로 증착하여 glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조의 태양전지를 제작하였다. p-SiC 층의 B 도핑 농도를 변화시켜 태양전지의 특성을 살펴본 결과 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 일 때 태양전지의 효율은 8.8%로 가장 높았다. SiC 층의 도핑농도가 낮은 경우 박막의 저항이 증가하여 태양전지의 직렬저항이 증가하였고, 도핑농도가 과도한 경우 i-SiC 층에 도핑되기 때문으로 보인다. 이상의 태양전지에서 Ag, Si, SiC를 부분적으로 식각하여 미세한 통공을 형성함으로써 투광성을 갖는 태양전지를 제조하였다. 통공의 크기와 밀도를 조절함으로써 변환효율이 4.2%이고, 가시광영역에서 투광도가 30%인 투광성 태양전지를 얻었다.

A Study on Translucent Thin Film Solar Cells

Hyun-Chul Kim · Byung-Gi An · Jae-Shin Lee
School of Materials Science and Metallurgical Engineering

<Abstract>

Thin film solar cells with a multilayered structure of glass/SnO₂/p-Si/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag were prepared by plasma-enhanced chemical vapor-phase deposition(PECVD) of a-Si and a-SiC films onto a glass/SnO₂ substrate. The effect of B-doping concentration in the p-SiC on the photovoltaic properties of the solar cell was examined. The maximum cell efficiency of 8.8% was obtained with a p-SiC layer doped at $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Fine through-holes were formed into the solar cell by partially etching the Ag/Si/SiC multilayer. By controlling the size and density of the through-hole, we obtained the translucent solar

cell with an efficiency of 4.2% and the optical transmittance more than 30%.

1. 서론

대면적화 및 대량생산에 적합한 비정질 실리콘 박막 태양전지에 대한 개발이 활발히 진행되어 왔다.^{1~3)} 그러나 박막 태양전지는 저가적화, 효율의 경시안정성이 선결되어야 하므로 대체에너지원으로 널리 보급되기까지는 상당한 기간이 소요될 것으로 전망된다. 따라서, 단기간에 실용화가 가능한 특정분야에 집중투자하는 전략이 필요하며, 투광성 태양전지는 이러한 목적에 부합되는 매력적인 대상이다. 투광성 태양전지의 연구는 현재 두 가지 형태로 진행되고 있다. 그 중 하나는 하부전극용으로 사용되는 금속을 대신하여 투명전도막(TCO: transparent conductive oxides)을 사용하면서 광흡수층의 두께를 얇게 만드는 방법이고, 다른 한 종류는 태양전지 내에 미세 구멍을 형성하여 빛을 투과시키는 방법이다.⁴⁾ 이렇게 제조된 투광성 태양전지는 효율이 감소되는 문제점이 있으나 자동차용 선루프(sunroofs), 건물용 유리창 등에 그 응용이 기대된다.

본 연구팀에서는 투광성 태양전지 기술개발을 위하여 glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조의 박막 태양전지를 제조하였다. 본 논문에서는 p-SiC 층의 도핑농도가 적정화하여 태양전지의 효율을 개선하고자 하였다. 그 다음 습식 식각법으로 태양전지에 미세한 통공을 형성하여 투광도를 갖는 태양전지를 제조하고자 하였다. 본 논문에서는 통공의 형상, 크기 및 밀도가 태양전지의 투광도와 효율에 대해 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서 시도한 투광성박막 태양전지의 제조과정을 그림 1에 나타내었다. 본 연구에서는 SnO₂를 TCO로 사용한 glass/SnO₂/p-Si/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조를 채택하였다. SnO₂가 도포된 유리기판을 2.5×4.5cm²로 절단한 후 trichloro ethylene, 아세톤, 메탄올 순으로 각 10분씩 초음파 세정을 하였다. 수소로 희석된 20% SiH₄, 0.5% B₂H₆, 0.1% PH₃, 및 수소가 희석되지 않은 CH₄ 가스를 각각 사용하여 비정질 SiC 및 Si 박막을 차례로 증착하였다. 선형실험을 통하여 i-Si 및 n-Si의 제조조건과 p-SiC 및 i-SiC의 조성을 적정화하였다. 본 연구에서는 p-SiC 박막 증착시 B₂H₆의 농도를 0.25%에서 2.5%까지 변화시켜 태양전지를 제조하였다. 제작된 pin 접합부분과 접합양측에 금속 차폐마스크를 이용하여 Ag 박막을 스퍼터링 방법으로 증착하여 전극으로 이용하였다. 이와 같이 제작된 태양전지의 유효면적은 30×3.4mm²였다. 태양전지의 암상태의 전류-전압 특성은 Keithley 2400 sourcemeter와 Keithley 6512 electrometer를 이용하여 측정하였으며, 단결정 태양전지로서 보정된 100mW/cm²(AM 1) 조도의 Na-lamp하에서 광상태 전류-전압 특성을 측정하여 태양전지의 광전 변환효율을 계산하였다.

투광성 태양전지를 제조하기 위해서 Ag 전극층 위에 감광막을 도포한 다음 통공 패턴의 마스크를 이용하여 노광하여 현상하였다. 그 다음 통공 패턴이 형성된 감광막을 마스크로 하여 습식법으로 Ag, Si, SiC 층을 차례로 식각하였다. 사용된 식각액은 Ag의 경우 질

산용액이었고, Si과 SiC 층의 경우 농도를 희석한 불산 수용액이었다.

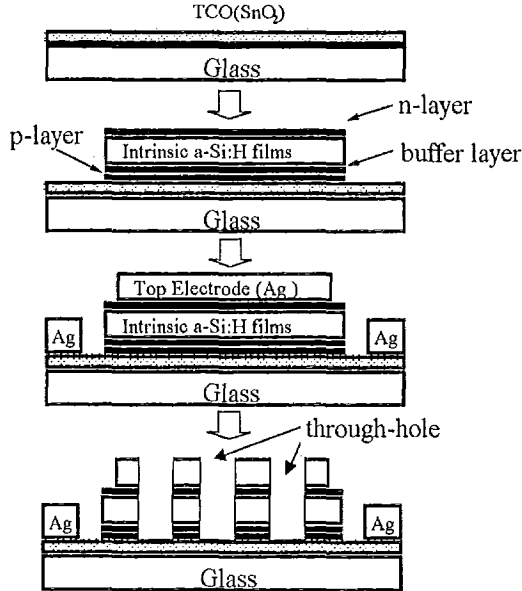


Fig. 1. The fabrication process for translucent a-SiC/a-Si heterojunction solar cells.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비정질 실리콘 태양전지의 특성

B-doped 비정질 탄화실리콘 박막을 창층재료로 사용한 glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조의 박막 태양전지에서 p층 증착시 B₂H₆/(SiH₄+CH₄) 기체 유량비 변화에 따른 암상태에서의 전류-전압특성을 그림 2에 나타내었다. 각층의 두께는 500nm/10nm/5nm/500nm/25nm/500nm로 고정하였다. 직렬저항(R_s)과 누설저항(R_{sh})을 고려할 경우 다이오드의 전류-전압 특성은 다음과 같이 표현될 수 있다.⁵⁾

$$J_d = J_0 \left\{ \exp \frac{q(V - JR_s)}{nkT} - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_{sh}}$$

J₀는 역포화전류밀도, n은 다이오드 이상지수, k는 Boltzmann 상수이고, V는 인가된 전압을 나타낸다. 위의 식을 이용하여 그림 2로부터 n, J₀, R_s를 구하여 표 1에 나타내었다. 창층인 p-SiC 증착시 B₂H₆/(SiH₄+CH₄) 기체 유량비가 0.25×10⁻²에서 2.5×10⁻²로 변함에 따라 n은 1.77에서 1.41로 감소하는 경향을 나타내었으며, J₀는 B₂H₆/(SiH₄+CH₄) 기체 유량비가 2.5×10⁻²일 때 2.2×10⁻¹²A/cm²의 최소값을 나타내었다. 일반적으로 n은 1과 2사이 값을 가지며, 전류수송기구에 의해 그 값이 변한다고 알려져 있다.⁵⁾ 전류수송에 있어서 확산 전류(diffusion currents)가 주된 기구이면 n은 1에 가까워지고, 재결합 전류(recombination currents)가 주된 기구이면 n은 2에 가까워진다. 따라서, 본 연구에서 얻은 태양전지들의 n

은 1.41~1.77의 범위이므로 전류수송에 재결합 전류가 상당부분 포함되어 있다고 판단된다. 또한 p-SiC 박막 증착시 $B_2H_6/(SiH_4+CH_4)$ 기체 유량비가 증가함에 따라 n이 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 전류수송에서 재결합 전류에 의한 기여도가 감소함을 의미한다.

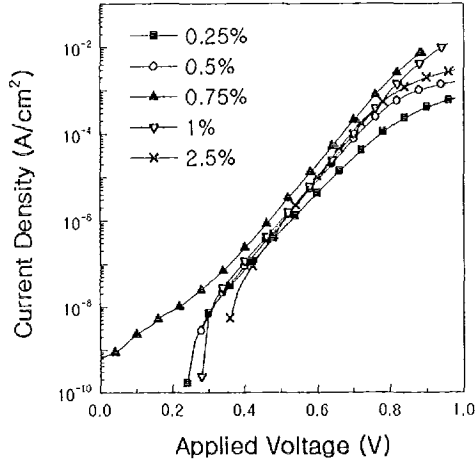


Fig. 2. Dark state J-V characteristics of glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag thin film solar cells. The gas phase composition, B₂H₆/(SiH₄+CH₄), during deposition of the p-SiC layer was indicated on the figure.

Table 1. Diode parameters of glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag thin film solar cells shown in Fig. 2.

B ₂ H ₆ /(SiH ₄ +CH ₄)	n	J ₀ (A/cm ²)	R _s (Ωcm)
0.25 × 10 ⁻²	1.77	2.6 × 10 ⁻¹¹	51.6
0.5 × 10 ⁻²	1.58	1.1 × 10 ⁻¹¹	15.3
0.75 × 10 ⁻²	1.57	2.3 × 10 ⁻¹¹	2.85
1 × 10 ⁻²	1.57	1.0 × 10 ⁻¹¹	3.3
2.5 × 10 ⁻²	1.41	2.2 × 10 ⁻¹²	9.3

한편, 직렬저항은 51.6Ωcm² ~ 2.85Ωcm²의 사이 값을 나타내었으며, B₂H₆/(SiH₄+CH₄)

기체 유량비가 0.75×10^{-2} 일 때 $2.85 \Omega \text{cm}^2$ 의 최소값을 나타내었다. 직렬저항은 일반적으로 소자의 내부저항과 접촉저항에 의존한다.⁶⁾ p-SiC 증착시 $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비가 증가함에 따라 박막 내의 붕소의 농도는 증가하여 자유전하 밀도(free charge carrier density)는 증가하고, p-SiC 박막의 전기전도도 또한 비례하여 증가한다. 따라서, $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비의 증가에 따른 R_s 의 감소는 p-SiC 박막의 전기전도도의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 하지만, $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비가 2.5×10^{-2} 일 때 직렬저항이 $9.3 \Omega \text{cm}^2$ 로 증가하였는데 이는 다층구조를 단일용기(single chamber)에서 증착 하면서, p층의 증착 중에 과도하게 유입된 B_2H_6 기체가 i-SiC 증착시 잔류하여 불순물로서 기여하기 때문으로 생각된다.

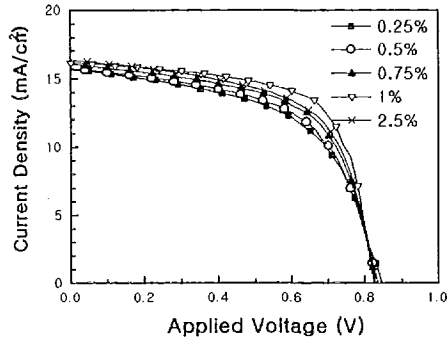


Fig 3. Light state J-V characteristics of glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag thin film solar cells under light intensity of 100mW/cm². The gas phase composition, $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$, during deposition of the p-SiC layer was indicated on the figure.

그림3에 glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조의 박막 태양전지에서 p층의 $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비 변화에 따른 광상태에서의 전류-전압특성을 나타내었다. 이 결과로부터 태양전지의 변수인 short-circuit current density(J_{sc}), open-circuit voltage(V_{oc}), fill factor(FF), 효율(η)을 계산하여 그림 4에 나타내었다. p층의 $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비가 증가함에 따라 태양전지의 효율은 증가하여 p층의 $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비가 1.0×10^{-2} 일 때 8.8%로 최대값을 나타낸 후 다소 감소하였다. 이는 J_{sc} , FF가 증가하기 때문임을 그림 4에서 알 수 있다. p층의 특성에 따른 J_{sc} 에 영향을 주는 인자에는 p층의 광학적 밴드갭과 전기전도도 등이 있다. 본 실험에서 J_{sc} , FF의 증가는 p층의 $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ 기체 유량비가 증가함에 따라 p층의 전기전도도가 증가하는 것에 기인한다.⁷⁾ 본 연구에서 얻은 8.8%의 효율은 실험실 수준에서 이미 보고된 12%이상의 효율에 미치지 못하나 비교적 큰 면적(1cm²)임을 감안할 때 우수한 특성이라 사료되며, 투광성 태양전지 연구에 활용 할 수 있다.⁴⁾

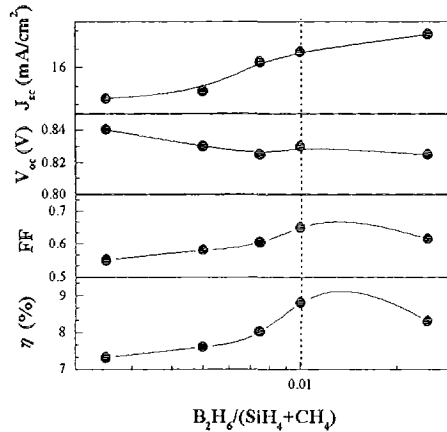


Fig. 4. Solar cell parameters of glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag thin film solar cells as a function of the gas phase composition, B₂H₆/(SiH₄+CH₄), during deposition of the p-SiC layer.

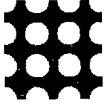
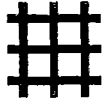
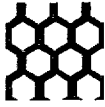
3-2. 투광성 박막 태양전지 특성

3-2-1. 투광도 해석

비정질 Si 태양전지의 경우 Ag 전극과 Si 층에서 빛이 흡수되므로 부분적으로 광흡수층을 제거해서 빛이 투과할 수 있는 통공을 형성해야 투광성을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 투광성 태양전지를 제작하기 전에 통공의 형태 및 밀도가 투광도에 미치는 영향을 살펴 보았다. 총 투과율은 태양전지의 총 유효면적에 대한 통공의 총 면적으로 나타난다. 본 연구에서는 표 2와 같이 육각형, 사각형, 원형의 세가지 통공의 형태에 대하여 통공 크기와 간격에 따른 투광도를 시뮬레이션 하였다.⁴⁾

그림 5에 다양한 통공의 형태를 가지는 투광성 태양전지에서 통공의 면적에 대한 투광도의 관계를 나타내었다. 통공간 간격 W 는 0.4mm로 고정하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 벌집구조의 통공이 통공 크기에 대한 투광특성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 통공의 면적이 0.3mm² 이상일 때 30% 이상의 투광특성을 나타냄을 알 수 있다. 그림 6에 벌집구조의 통공을 가지는 투광성 태양전지에서 통공간 간격에 대한 투광도의 특성변화를 나타내었다. 통공간 간격이 좁아질수록 투광도가 증가하여 W 가 0.5mm 이하일 때 30% 이상의 투광도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Table 2. Transmittance of a solar cell for 3 different types of through-holes.

통공의 형태	투광도	비고
	$T = \frac{S}{(W + 2\sqrt{\frac{\sqrt{3}S}{6}})^2}$	T : 총 투과율 S : 단위 통공의 면적 W : 통공간 간격
	$T = \frac{S}{(\sqrt{S} + W)^2}$	
	$T = \frac{2S}{\sqrt{3} (2\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{6}} S + W)^2}$	

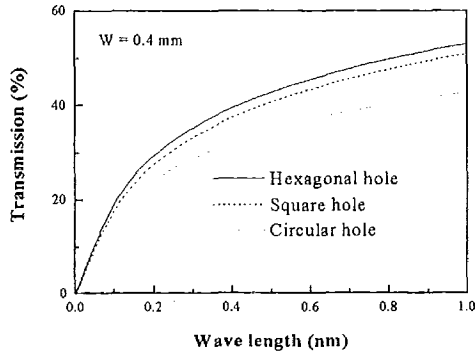


Fig. 5. Relationship between transmittance and the area of a unit hole, when the interval between holes is 0.4mm.

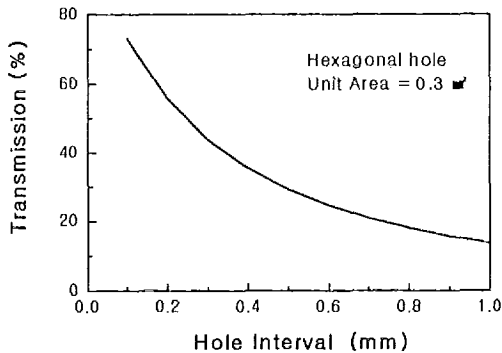


Fig. 6. Relationship between transmittance and the interval between holes, when the area of a unit hole is 0.3mm².

3-2-2. 투광성 박막 태양전지 특성

본 연구에서는 glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조의 박막 태양전지에서 Ag/Si/SiC 층을 질산과 불산으로 차례로 부분적으로 식각하여 투광성 태양전지를 제조하였다. 그림 7에 본 연구에서 얻은 시편의 사진을 제조단계별로 나타내었다.

그림 8에 벌집구조의 통공을 갖는 투광성 박막 태양전지에서 통공간 간격에 대한 태양전지 특성의 변화를 나타내었다. 통공간 간격이 0.9mm에서 0.2mm로 감소함에 따라 태양전지의 투광도는 증가하지만 변환효율은 5.6%에서 2.4%로 급격히 감소하였다. 통공간격이 0.5mm인 경우 이론적인 투광도는 30%이지만, 태양전지의 효율은 통공이 없을 경우의 8.8%에서 4.2%로 투광도의 증가 분보다 더 많이 감소하였다. 이와 같은 이유는 본 연구에서 사용한 식각용액이 수직방향 뿐만 아니라 측면방향으로도 침투하여 태양전지의 계면층을 침식하기 때문으로 보인다.

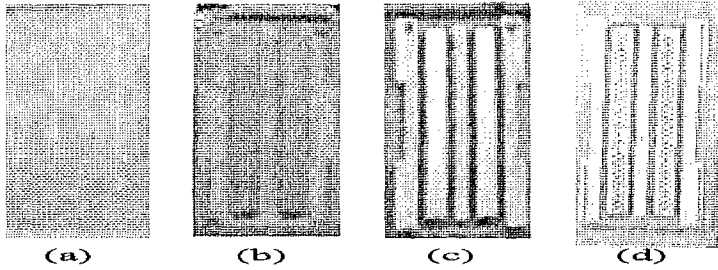


Fig. 7. Photographs of samples with an area of $2.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$.

- (a) glass/SnO₂
- (b) glass/SnO₂/pin
- (c) glass/SnO₂/pin/Ag
- (d) solar cell with through-holes

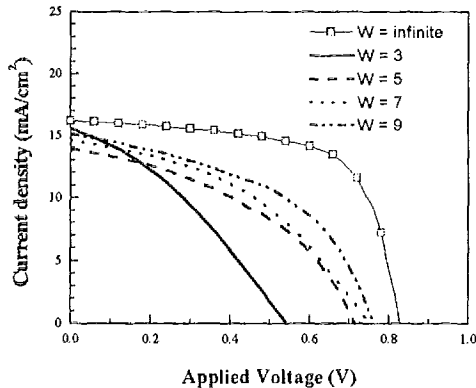


Fig. 8. Light state J-V characteristics of translucent thin film solar cells under light intensity of 100 mW/cm^2 as a function of the distance between holes.

4. 결 론

본 연구에서는 건물용 창층재료 및 자동차의 sunroof에 응용하기 위하여 투광성 박막 태양전지를 제작하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, glass/SnO₂/p-SiC/i-SiC/i-Si/n-Si/Ag 구조의 박막 태양전지에서 p-SiC 층의 붕소 도핑농도는 태양전지의 효율에 큰 영향을 미침을 알았다. B의 도핑량이 적은 경우 태양전지의 직렬저항이 증가하여 특성이 저하되었고, 도핑량이 과다한 경우는 i-SiC 완충층이 도핑되어 접합특성이 불량해지는 결과를 초래하였다. 본 연구에서는 붕소의 도핑농도가 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 일 때 8.8%로 가장 높은 효율을 얻었다.

둘째, SiC/Si/Ag 박막을 습식식각 하여 미세한 통공을 태양전지에 형성함으로써 투광성을 나타내는 박막 태양전지를 제조하였다. 통공의 밀도가 증가함에 따라 태양전지의 효율은 감소하였다. 그러나 투광도의 증가분보다 효율의 감소분이 더 컸으며, 그 이유는 태양전지의 계면층을 식각할 때 측면방향의 식각이 진행되어 접합영역이 손상받기 때문으로 보인다. 본 연구에서는 통공의 크기와 밀도를 조절하여 변환효율이 4.2%이고, 투광도가 30%인 투광성 태양전지를 제작하였다.

참고문헌

- [1] J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, J. A. Anna Selvan, P. Pernet, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, and A. Shah, J. Non-Crystalline Solids, 227-230, 1250 (1998).
- [2] D. E. Carlson, K. Rajan, R. R. Arya, E. Willing, and I. Yang, J. Mater. Res., 13, 2754 (1998).
- [3] Hiroshi Sakai, Solar Energy Materials and Solar Cells, 34, 9 (1994).
- [4] A. Takeoka, S. Kouzuma, H. Tanaka, H. Inoue, K. Murata, M. Morizane, N. Nakamura, H. Nishiwaki, M. Ohnishi, S. Nakano, and Y. Kuwano, Solar Energy and Solar Cells, 29, 243 (1993).
- [5] Y. Hamakawa, Amorphous Semiconductor: Technologies and Devices, 22, 157, Ohmsha Co. Japan, (1987).
- [6] R. Platz, D. Fischer, and A. Shah, Mat. Res. Soc. Sym. 377, 645 (1995).
- [7] S. Akita, K. Wakita, Y. Nakayama, and T. Kayamura, Amorphous and Crystalline Silicon Carbide, Springer, New York, 77, 34 (1989).