

실리콘 박막 태양전지에서 광 포획(light trapping) 개선에 관한 연구

전상원^{1,2)}, 이정철¹⁾, 안세진¹⁾, 윤재호¹⁾, 김석기¹⁾, 박병옥²⁾, 송진수¹⁾, 윤경훈^{1)*}

STUDY ON THE IMPROVEMENT OF LIGHT TRAPPING IN THE SILICON-BASED THIN-FILM SOLAR CELLS

Sang Won Jeon^{1,2)}, Jeong Chul Lee¹⁾, Sae Jin Ahn¹⁾, Jae Ho Yun¹⁾, Seok Ki Kim¹⁾,
Byung Ok Park¹⁾, Jinsoo Song¹⁾ and Kyung Hoon Yoon^{1)*}

Key words : solar cells(태양전지), silicon thin-film(실리콘 박막),
light trapping(광 포획), ZnO:Al, back reflector(후면 반사막)

Abstract : The silicon thin film solar cells were fabricated by 13.56 MHz PECVD (Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition) and 60 MHz VHF PECVD (Very High-Frequency Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition). We focus on textured ZnO:Al films prepared by RF sputtering and post deposition wet chemical etching and studied the surface morphology and optical properties. These films were optimized the light scattering properties of the textured ZnO:Al after wet chemical etching. Finally, the textured ZnO:Al films were successfully applied as substrates for silicon thin films solar cells. The efficiency of tandem solar cells with 0.25 cm² area was 11.8 % under 100 mW/cm² light intensity. The electrical properties of tandem solar cells were measured with solar simulator (AM 1.5, 100 mW/cm²) and spectral response measurements.

1. 서론

투명전도막은 광학적 성질과 전기적 성질이 우수하여 전기저항의 변화에 의한 가스센스, 디스플레이의 투명전극, 태양전지 투명전도막으로 많은 연구가 이루어지고 있으며 응용분야도 점차 확대되고 있다[1]. 가장 널리 이용되고 있는 투명전도막으로는 ITO(Indium Tin oxide)다. 그러나, ITO는 원료물질(Indium)이 고가이며, 수소 플라즈마에 노출되어 열화되는 문제점을 가지고 있어, 이러한 단점을 보완하기 위해 ZnO나 SnO₂ 등에 불순물을 첨가한 투명전도막에 대한 연구가 이루어지고 있다. 특히, Al이 도핑된 ZnO(ZnO:Al)막은 넓은 에너지 밴드갭을 가진 n-type 반도체로써, 적외선 및 가시광선영역에서의 높은 투과성과 전도성을 가지며, 수소 플라즈마 노출에 안정하며, 낮은 원료가격으로 장래성이 높은 재료이다. 그러므로, ZnO:Al은 태양전지용 투명전도막으로 이용되고 있으며, 연구되고 있다[1].

ZnO:Al막의 증착방법은 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition), 열분무 코팅(spray pyrolysis coating), 진공증착(vacuum deposition), photo-MOCVD와 같은 여러 가지 방

법이 있으나 그중 rf magnetron sputtering을 이용한 ZnO:Al 증착법이 가장 최적의 증착법으로 소개되고 있다.[2]. 특히, 실리콘 박막 태양전지를 위한 front ZnO:Al막으로 이용하기 위해서는 무엇보다 낮은 비저항과 안정적 light trapping 효과, 낮은 흡수계수 특성이 중요하다. 이러한 특성을 얻기 위해 texture etched 된 균일한 패턴의 분화구 표면형태가 가장 적절하며, 이러한 박막을 얻기 위해 RF sputtering으로 평탄한 ZnO:Al막을 증착한 후 HCl에서 습식 식각하여 표면형태를 관찰할 수 있었다. 이러한 Texture etched ZnO:Al에 관한 논문들이 발표되어 있다.[2].

본 연구에서는 실리콘 박막 태양전지에 응용하기 위해 유리기판 위에 rf sputtering으로 ZnO:Al막을 제조하여 1% HCl에 습식 식각 했다 *. 제조된

1) Solar Cells Research Center, Korea Institute of Energy Research

E-mail : y-kh@kier.re.kr

Tel : +82-42-860-3191 Fax : +82-42-860-3739

2) Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

E-mail :

Tel : +82-53-950-5634 Fax :

막은 기판온도와 Ar압력에 따른 전기적, 광학적, 구조적, 표면 morphology 의 상호 의존성에 대해 연구했다. 또한, texture etched ZnO:Al막과 평탄한 ZnO:Al막에서 증착한 mc-Si:H 그리고, texture etched ZnO:Al막과 Asahi U-type SnO₂막에서 a-Si:H/mc-Si:H tandem solar cells을 각각 제조하여 동작특성을 비교했다.

2. 실험

ZnO:Al 투명전도막 증착에 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 유리위에 ZnO:Al 투명전도막을 증착했다. 유리기판(Corning glass 1737) 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올에 담가 가열하였고, 마지막으로 DI water을 이용하여 세척하였다. 챔버내에서 기판온도가 안정화 된 후 4인치 ZnO:Al₂O₃(2.5 wt%) 타겟(Cerac 社)을 이용하여 ZnO:Al 투명전도막을 약 1 μm 증착하였다. ZnO:Al 투명전도막의 적절한 표면 texture의 형성을 위해 HCl을 H₂O로 희석시켜(HCl 1%) 45초 동안 습식 식각을 실시하였다. SEM(scanning electron microscopy)과 투과도 측정을 위해 ultraviolet visible near-infrared spectrophotometer가 사용하였다. 또한, 결정의 방향성 조사를 위해 XRD(X-ray Diffractometer)가 이용되었다. 다음으로 a-Si:H/mc-Si:H tandem solar cells을 제조하기 위해 13.56 MHz PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)와 60 MHz VHF PECVD를 이용하여 두께 약 20nm 의 p형 a-SiC:H, 150-300 nm의 i-형 a-Si:H(광 흡수층), 30 nm n형 a-Si:H(또는 μc-Si:H)을 순차적으로 적층하여 p-i-n 구조의 a-Si 상부전지를 제조하였다. 동일한 공정으로 p-i-n 구조의 mc-Si:H bottom-cell을 순차적으로 적층한 후 ZnO:Al/Ag 또는 Ag 구조의 후면 전극을 형성하여 태양전지를 제작하였다.

제조된 태양전지는 solar simulator(AM 1.5, 100 mW/cm²)와 spectral response 측정 장치(PV Measurement)를 이용하여 I-V 특성곡선 및 분광 응답특성을 각각 측정하였으며, 이때 태양전지의 면적은 0.36cm²로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

투명전도막으로 ZnO:Al박막을 응용하기 위해서 가장 중요한 특성은 높은 광투과도와 light scattering 그리고 낮은 비저항이다. 평탄한 ZnO:Al 박막은 표1에 주어진 증착조건으로 제조하여 증착압력과 기판온도에 따른 post-deposition etching 후 표면형태를 연구했다.

Base pressure	1.6 × 10 ⁻⁷ Torr
Gas (Ar) pressure	0.5 - 10 mTorr
Gas (Ar) flow	3.0 sccm
RF power	100 W
Deposition time	120 min
Substrate temperature(°C)	300 °C - 530 °C

표 1. ZnO:Al 박막의 제조하기 위한 증착 변수

3.1 압력에 따른 특성변화

그림 1은 증착압력에 따른 texture etched ZnO:Al 표면변화의 SEM 이미지이다. ZnO:Al 박막의 두께는 1 μm로 일정하게 유지하였다.

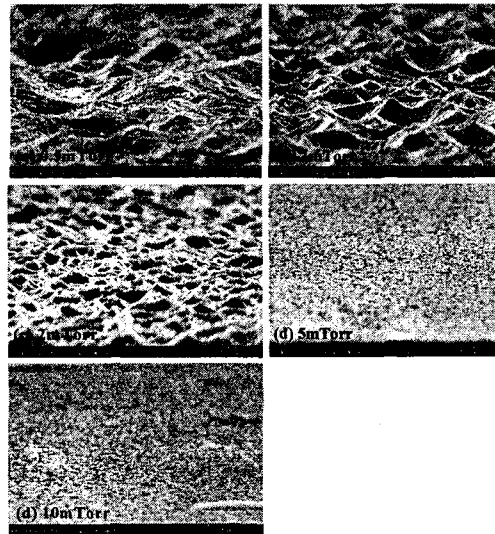


그림 1. 증착압력에 따른 texture ZnO:Al 막의 SEM image.

rf sputtering에서 증착한 ZnO:Al 박막은 대부분 평탄한 표면 가진다. 증착압력을 달리한 ZnO:Al박막은 1% HCl에서 45초 동안의 습식 식각 후 증착압력이 증가할수록 확실히 다른 표면을 가짐을 확인할 수가 있다. 그러나, 그림 1. (c) 2 mTorr 에서 제조한 박막은 그림 1. (a), (b) 보다 상대적으로 정자(sharp crystallites) 모양의 불룩한 표면형태를 가지고 있다. O. Kluth 등은 5 mTorr에서 증착한 ZnO:Al 박막의 경우 넓은 분화구 모양을 가진 표면형태와 10 mTorr에서 정자모양의 불룩한 표면형태를 가진 표면형태를 확인했다[8]. 증착압력 그림 1 (a)0.5 mTorr (b)1 mTorr에서 “lunar landscape-like” 의 표면을 관찰할 수 있었다[3].

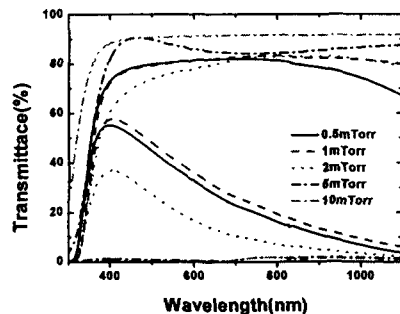


그림 2. 증착압력에 따른 texture etched ZnO:Al막의 Total and diffuse transmittance spectral curve.

그림 2는 여러 압력에서 증착한 texture etched ZnO:Al 박막의 total and diffuse transmittance spectral curve 변화를 나타낸 것이다. 0.5, 1 mTorr(증착온도는 350°C)에서 증착한 Texture etched ZnO:Al은 가시광선 영역에서 매우 높은 total 투과도($\geq 80\%$)와 diffuse 투과도를 보였다. 그러나, 0.5 mTorr의 경우 적외선 영역($>800\text{ nm}$)에서 total 투과도가 감소하는 것을 볼 수가 있다. 2 mTorr에서 증착한 texture etched ZnO:Al의 경우 다른 ZnO:Al 막과는 달리 가시광선 영역($<800\text{ nm}$)에서 낮은 total 투과도를 나타냈다. 또한 장파장영역에서는 1 mTorr와 같은 total 투과도를 보였다. 0.5 mTorr(그림 1 (a))와 1 mTorr(그림 1 (b))는 비슷한 표면형태를 보인다. 5 mTorr와 10 mTorr의 경우, 그림 3의 XRD 회절곡선에서 나타나듯이 높은 압력에서 증착한 평탄한 ZnO:Al 박막 결정성이 감소하였다. 이러한 ZnO:Al 박막을 습식 식각을 하면, 높은 증착압력에서 증착한 박막일수록 etching rate이 증가하여 두께가 감소한다. 이러한, 두께 감소의 요인으로 높은 압력에서 증착한 박막일수록 전체적으로 투과도가 증가했다. 그러나, 2 mTorr(그림 1 (c))의 표면형태와는 완전히 차이를 보였다. 이러한 표면 texture에 의한 효과를 확실히 설명할 수는 없지만, 효과적인 light trapping 의해 표면형태는 균일한 분화구 형태로 구성되어야 한다고 생각한다. 최근 light trapping과 연관성과 손실을 포함한 texture 막의 광학적 특성을 분석한 수적인 모델링을 사용한 연구결과가 보고되었다[4,5].

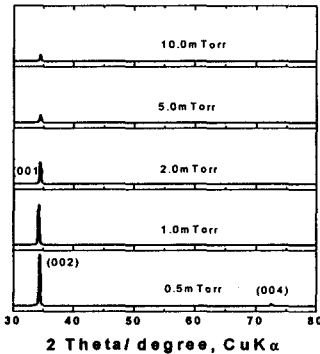


그림 3. 증착압력에 따른 flat ZnO:Al 박막의 XRD 회절 Pattern.

그림 3은 증착압력의 변화에 따른 XRD 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 3에서 2 θ 가 31.69, 34.42, 73.10인 피크는 각각 (100), (002), (004) 방향의 결정을 나타내고 있는 것으로 증착압력이 감소할수록 (002) 피크의 크기가 상대적으로 증가하는 것을 볼 수가 있다. 이는 압력이 증가할수록 박막 증착시 스퍼터링 효율이 감소하여 기판에 도달하는 입자의 양이 감소한다. 또한 Al이 기판에 도달한 입자들의 표면이동도를 감소시키며, ZnO 입자들의 확산 및 이동을 방해하여 결정 성장을 억제하는 것으로 사료된다.

그림 4은 증착압력에 따른 ZnO:Al 박막의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다(RF=100 Watts, 기판온도 350°C). 그림 4에서 증착압력이 증가할수록 이동도 및 전자 농도는 감소하는 반면, 비저항은 증가하는 양상을 볼 수가 있다(증착압력이 2 mTorr 이상에서

$10^3\ \Omega\text{cm}$ 의 값으로 증가). 이것은 압력이 증가할수록 스퍼터링시 target 표면에서 나오는 큰 에너지 산소입자의 충돌에 의해 비저항이 증가하는 것으로 생각된다[4]. 즉, 큰 에너지 산소입자 충돌의 영향은 박막내부의 전자 농도의 감소를 유발하여 결과적으로 비저항을 증가시킨다. 또한 ZnO:Al에서 전기이동도에 지배적인 역할을 하는 이온화된 불순물에 의한 산란효과를 고려해 볼때, 격자의 왜곡에 따른 전기이동도의 감소는 전기전도도의 감소로 이어진다. 이러한 전자 농도, 전기이동도의 감소 및 비저항의 증가는 박막 태양전지 제조시 J_{sc} 의 감소로 이어진다.

이상의 실험 결과로부터 빠른 성장률과 낮은 비저항을 보인 1 mTorr 증착한 박막에서 wet chemical etching 후 빛 산란특성이 우수한 flat crater 모양을 가진 표면형태를 보임으로써 $>80\%$ total 투과도를 가진 ZnO:Al 막을 제조 할 수 있었다. 또한 XRD 회절특성에서 압력이 증가할수록 (002)가 감소하고 있는 것을 볼 수가 있으며, 그림 4에서 설명되듯이 ZnO:Al 박막의 전기적 특성과도 잘 일치한다.

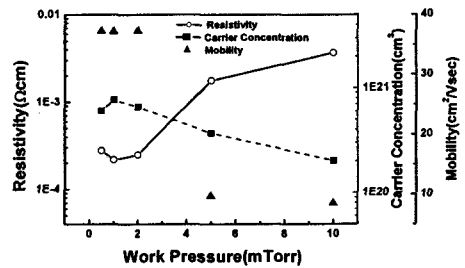


그림 4. 증착압력에 따른 평탄한 ZnO:Al 박막의 전기적 특성.

3.2 온도에 따른 특성변화

박막 태양전지에 사용되는 ZnO:Al 막을 제조하기 위한 중요한 매개변수는 압력과 온도이다. ZnO:Al 막은 앞절에서 설명했듯이, 다양한 압력에서 제조했다. 낮은 압력에서 증착한 막은 우수한 광학적 전기적 특성을 보였다. 그림 2에서 나타나듯이 1 mTorr에서 증착한 ZnO:Al 막은 높은 광투과성을 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 압력은 1 mTorr에 고정을 시키고, 온도에 따른 전기적 광학적 특성을 연구했다.

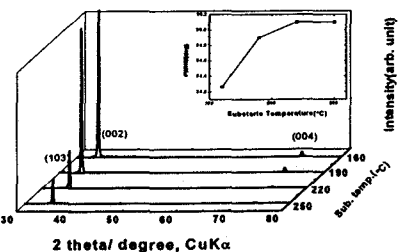


그림 5. 기판온도에 따른 flat ZnO:Al 박막의 XRD 회절과 FWHM.

그림 5은 기판온도에 따른 ZnO:Al 막의 XRD 회전 pattern과 FWHM(Full Width Half Maximum)을 나타낸 것이다. ZnO:Al막의 두께는 1 μ m 로 일정하게 유지했다. 160 $^{\circ}$ C와 190 $^{\circ}$ C에서 증착한 ZnO:Al 막 높은 결정성을 확인할 수 있었다. 이것은 기판온도 190 $^{\circ}$ C 이하에서 원자들은 기판위에서 결정 입자들이 성장되어 에너지적으로 안정한 위치를 갖는 입방정계에서 육방정계로 전이됨을 의미한다. 한편 주 피크인 (002)의 반가폭은 34.26, 34.9, 35.1, 35.1로 증가하는 양상을 보였다.

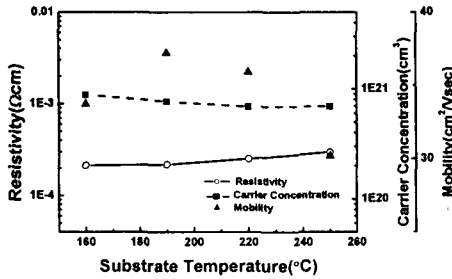


그림 6. 증착온도에 따른 Flat ZnO:Al 박막의 전기적(Hall Mobility μ) 특성

그림 6는 증착온도($^{\circ}$ C)에 따른 ZnO:Al막의 전기적 물성을 나타낸 것이다. 각 압력별 기판온도의 증가에 따라 비저항이 증가하는 경향을 볼 수가 있다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 앞절에서 설명된 바와 같이 결정성 향상에 따른 요인이 크다는 것을 알 수가 있다. 증착압력과 기판온도가 증가할수록, ZnO:Al 박막의 결정화가 촉진되어 결정 성장에 따른 이동도 및 전자농도가 감소하는 경향을 보이며, 결정구조의 변화로 인한 전하밀도의 저하로 비저항이 증가하는 것을 알 수가 있다. 이러한 실험 결과로부터 증착압력 1 mTorr, 기판온도 190 $^{\circ}$ C에서 제조한 ZnO:Al막은 solar cells을 제조하기 위한 최적의 광학적, 전기적 조건을 찾았다.

3.3 Application in solar cells

박막태양전지를 기본으로 하는 투명전도막에

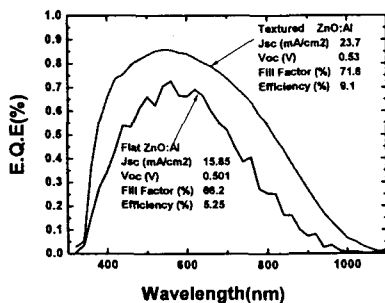


그림 7. texture etched ZnO:Al막과 평탄한 ZnO:Al막의 mc-Si:H p-i-n 구조 태양전지의 외부양자효율(i-layer 두께는 1.8 μ m).

있어 spectral response 와 실리콘의 효율을 개선하기 위해서는 최적의 textured-etched ZnO:Al films을 개발하는 것이 무엇보다 중요하다. 우리는 태양전지로 응용하기 위한 투명전도막 기판 특성을 대해 최적의 조건을 결정했다. 그림 7에서 보듯이, 평탄한 기판과 textured ZnO:Al에서 각각 제조한 태양전지의 단락전류밀도를 비교하면 7.9 mA/cm² 증가한 것을 볼 수가 있다. 이러한 단락전류 밀도 향상은 표면 morphology로 인한 light trapping 효과가 크기 때문이라 생각된다.

4. 결론

태양전지의 투명전도막으로 사용하는 ZnO:Al 박막을 제조하기 위해 rf sputtering을 이용하여 유리위에 증착했다. 이 평탄한 ZnO:Al 박막은 최적의 광 산란을 특성을 위해 1% HCl에 습식 화학식각하여 표면을 textured 했다. 증착 변수로는 Ar pressure는 0.5 ~ 10 mTorr중에 ZnO:Al 박막의 결정성이 우수하고 증착이 용이한 1 mTorr, RF Power 100 W에서 고정하여 증착했다. 또한 Thornton model을 참고로 Ar pressure과 기판온도를 변화시킨 결과 190 $^{\circ}$ C에서 최적의 전기적, 광학적 물성 및 표면 morphology를 보였다.

특히, 이 조건에서 제조한 ZnO:Al 박막은 낮은 비저항(2.1×10^{-4}), 높은 투과율($\geq 80\%$), rms roughness = 91 nm 로 균일한 크기의 roughness를 가진 분화구(crater) 모양의 표면 morphology 특성을 얻을 수 있었다. 이렇게 제조한 textured ZnO:Al 투명전도막과 일반적으로 비정질 실리콘 태양전지 투명전도막으로 널리 이용되고 있는 Aashi U type SnO₂를 비교했다.

이결과, textured ZnO:Al에서 제조한 mc-Si:H 태양전지의 단락전류밀도는 7.9 mA/cm² 증가했으며, 이로서, a-Si:H/mc-Si:H tandem solar cells의 효율은 11.8% (0.36cm²) 로 개선되었다

References

- [1]. J. A. Anna, Selven, K. Keppner, A. Shan, Mater. Res. Soc. Smp. Proc. 426 (1997) 497
- [2]. O.kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. beneking, H. Wagner, A. Lffl, H. W. Schock, Thin Solid films 351, 1999, pp. 247.
- [3]. K. Ellmer, R. Cebulla, R. Wendt, Thin Solid Films 317 (1998) 413
- [4]. Wilson W. Wenas, A. Yamada, and K. Takahashi, J. Appl. Phys., vol. 70, no.11, pp.7119-7123, 1991
- [5]. Y. Hishikawa, T. Kinoshita, M. Shima, M. Tanaka, S. Kiyama, S. Tsuda, S. Nakano, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, 1997, p. 615
- [6]. J. Zimmer, H. Stiebig, H. Wagner, 2nd World Conf. PV Sol. Energy Conversion Vienna, 1998, 994