

Spectroscopic Ellipsometer를 이용한 a-Si:H/c-Si 이종접합 태양전지 박막 분석

지 광선¹⁾, 어 영주²⁾, 김 범성³⁾, 이 헌민⁴⁾, 이 돈희⁵⁾

A Novel Analysis Of Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells Using Spectroscopic Ellipsometer

Kwang Sun Ji, Young-Ju Eo, Bum-Sung Kim, Heon-Min Lee, and Don-Hee Lee

Key words : Heterojunction(이종접합), Amorphous Si(비정질 실리콘), Ellipsometry(편광타원분석기), Solar cell(태양전지), EMA, Epitaxial growth(에피성장)

Abstract : 고효율 a-Si:H/c-Si 이종접합 태양전지를 얻기 위해서는 우수한 c-Si wafer 위에 고품질의 비정질 실리콘박막을 통한 heterointerface를 형성하는 것이 매우 중요하다. 이를 달성하기 위해서는 공정중에 오염되기 쉬운 Si wafer 표면 상태를 정확히 검사하고 잘 관리하여야 한다. 본 연구에서는 세정 및 표면산화에 따른 Si wafer 상태를 Spectroscopic Ellipsometry 및 u-PCD를 이용하여 분석하였으며, $\langle \epsilon^2 \rangle @ 4.25\text{eV}$ 값이 Si wafer 상태를 잘 나타내고 있음을 확인하였고 세정 최적화 할 경우 그 값이 43.02에 도달하였다. 또한 RF-PECVD로 증착된 a-Si:H 박막을 EMA 모델링을 통해 분석한 결과 낮은 결정성과 높은 밀도를 가지는 a-Si:H를 얻을 수 있었으며, 이를 이종접합 태양전지에 적용한 결과 Flat wafer상에서 10.88%, textured wafer 적용하여 13.23%의 변환효율을 얻었다. 결론적으로 Spectroscopic Ellipsometry가 매우 얇고 고품질의 다층 박막이 필요한 이종접합 태양전지 분석에 있어 매우 유용한 방법임이 확인되었다.

subscrip

τ (eff) : effective carrier life time, μs
EMA : Effective Medium Approximation
SE : Spectroscopic Ellipsometer

1. 서론

a-Si:H/c-Si 이종접합 태양전지는 구조가 간단하고, 일반적으로 250°C이하의 저온 공정이 가능한 소자로 우수한 온도계수 특성과 높은 개방전압을 갖는 고효율 태양전지로 차세대 초박형 기관에 적용할 수 있는 기술이다. 산요의 HIT⁽¹⁾로 대표되는 본 소자는 i a-Si:H를 사용하여 Si wafer 표면을 passivation함으로써 20% 이상의 변환효율과 0.7V 이상의 개방전압을 달성하였다. Fig.1에 도시한 a-Si:H/c-Si간의 이종접합 밴드 구조에서 보듯, 높은 개방전압과 FF를 얻기 위해서 계면 결함 밀도를 낮추는 것이 주용함이 이미 보고 되었다.^(2,3) 본 연구에서는 Spectroscopic Ellipsometer (SE) 모델링과 분석을 통해 Si wafer 세정과 더불어 passivation 효과를 분석하고, 증착조건에 따른 a-Si:H 박막의 물성에 대해 평가할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

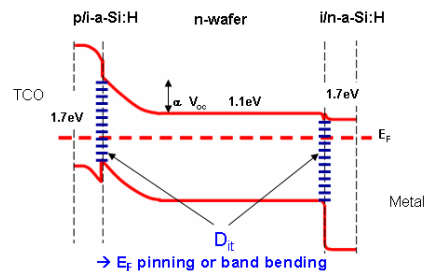


Fig. 1 비정질/실리콘 이종접합 밴드구조

- 1) LG Electronics Advanced Research Institute
E-mail : ksji1101@lge.com
Tel : (02)526-4971 Fax : (02)575-1403
- 2) LG Electronics Advanced Research Institute
E-mail : dicaprioE@lge.com
Tel : (02)526-4975 Fax : (02)575-1403
- 3) LG Electronics Advanced Research Institute
E-mail : bskim15@lge.com
Tel : (02)526-4539 Fax : (02)575-1403
- 4) LG Electronics Advanced Research Institute
E-mail : hmlee@lge.com
Tel : (02)526-4486 Fax : (02)575-1403
- 5) LG Electronics Advanced Research Institute
E-mail : leedh@lge.com
Tel : (02)526-4548 Fax : (02)575-1403

2. 실험방법

2.1 Wafer Cleaning

기판으로 사용한 실리콘 웨이퍼는 CZ 법으로 제조된 N 타입의 4"(100) EG 등급의 DSP, 두께는 약 500um, 표면 저항은 1~10Ω의 것을 사용하였다. 세정은 RCA 세정법에 따라, 아세톤/메탄올을 초음파와 함께 사용하는 유기세정, H₂SO₄/H₂O₂/DIW를 사용하는 SPM, NH₄OH/H₂O₂/DIW를 사용하는 SC1 세정법을 그대로 사용하였으며, DIW rinse 후, wafer 표면의 산화막 제거와 H-Termination을 위해 BOE(Buffered oxide etchant, 1:7) 와 HF를 조건에 맞게 사용하였다. DIW를 이용한 Hot-water oxidation 법⁽⁴⁾은 약 80℃의 DIW에 dipping 하여, 산화막을 성장시켰으며 BOE 또는 HF로 H-termination를 완료하였다. 세정된 wafer는 정확도를 기하기 위해 세정 즉시 엘립소미터 분석과 μ-PCD 측정을 실시하였다.

2.2 박막 증착

세정된 wafer 상에 비정질 실리콘 막을 증착하기 위해 RF(13.56MHz)의 PECVD 장치를 사용하였으며, Si 박막은 SiH₄ gas를, N과 P 도핑은 각각 PH₃와 B₂H₆ 가스를 사용하였다. 가능한 낮은 결정분율과 높은 밀도를 가지는 우수한 a-Si:H 박막을 위해 증착온도와 반응가스 종류, 희석비를 변화시켰으며, 그 조건을 Table 1에 도시하였다. 또한, cell 제작에 있어 Front TCO 로는 ZnO:Al₂O₃ 2wt%를 RF 스퍼터링 법으로 증착하였으며, 전/후면 전극은 Ag를 각각 e-beam evaporating과 DC 스퍼터링으로 성막하였다.

Table 1 비정질 실리콘 증착 조건

증착온도	150℃		
반응가스	H ₂	SiH ₄	Ar
희석비	H ₂ /SiH ₄	0~4.0	
	H ₂ /Ar	0~4.0	
공정압력	0.1~0.3 Torr		

2.3 특성 분석

각 세정조건에 따른 wafer 표면 상태 분석을 위해 J.A.Woollam(USA)사의 Spectroscopic Ellipsometer (M2000U)를 250~1000nm의 범위에서 측정하였으며, H-termination 효과는 μ-PCD (SEMILab.)를 사용하여 유효 캐리어 수명시간을 측정하여 평가하였다.

비정질 실리콘 단위막 및 cell, TCO의 두께, 막특성 분석 역시 SE와 HRTEM을 사용하였으며 cell의 I-V 특성은 WACOM(Japan)사의 solar simulator로 AM1.5(100mW/cm²) 조건에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 wafer 표면 분석

Si Wafer 세정에 의한 표면 defect 및 H-termination 수준을 평가하는 방법으로 SE로 측정된 data중 imaginary dielectric 값인 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 값을 사용하였다. 약 4.25eV에서의 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 값은 Si wafer 표면의 정보를 내포하고 있으며, 그 값이 높을수록 표면 결함농도가 감소함이 이미 보고되었다.^(5,6)

최적의 세정 조건을 도출하기 위해, 각 세정단계별로 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 값과 실제 유효 캐리어 수명시간을 측정하여 그 관계를 고찰하였다. Fig.2에서 보는 바와 같이 일반적인 RCA 세정에 의해 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 가 증가하였음을 알 수 있으며, HF 처리시 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 값이 다소 감소하였는데, 이는 적절한 조건이 아닐 경우, HF에 의해 Si wafer 표면이 오히려 손상될 수 있음을 보여준다.

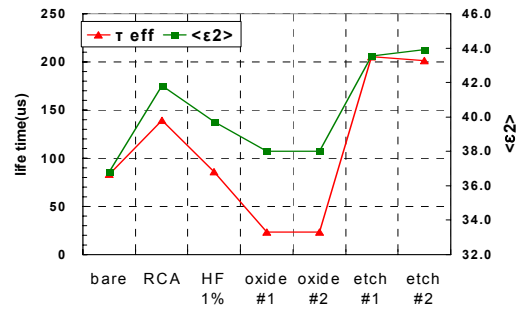


Fig. 2 세정단계에 따른 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 및 τ_{eff} 변화

본 실험에서 시도한 Hot-water oxidation 결과 (2회반복) 생성된 표면 산화막 의해 그 값이 감소되었다가 BOE 처리를 통해 일반 RCA 세정의 경우보다 더욱 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 가 증가됨을 관찰하였다. 이는 표면 산화막의 제거와 동시에 H-termination이 일어나 Si wafer 세정에 효과적임을 의미한다. 또한 유효 캐리어 수명시간 측정결과, 각 단계별 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 값과 동일한 거동을 보였다. 이는 앞서 보고된^(5,6) 결과와 더불어 $\langle \epsilon_2 \rangle @ 4.25\text{eV}$ 가 Si wafer의 표면 상태 분석에 매우 유용함을 보여준다

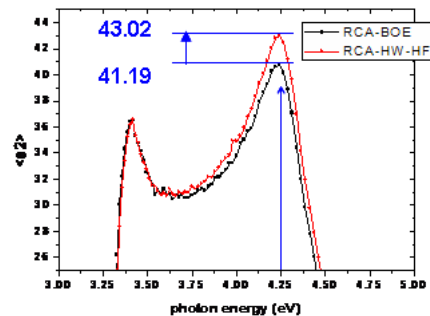


Fig. 3 세정 최적화로 인한 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 증가

SE 측정결과, 세정 최적화를 통해 $\langle \epsilon \rangle$ 값이 증가했으며(Fig.3) Si(100)의 보고된 값인 43.3⁽⁵⁾에 거의 근접했음을 알 수 있다.

3.2 비정질 실리콘 특성 최적화

비정질 실리콘막의 SE 분석을 위해 Fig.4 에 도시한 바와 같이 3개 층으로 모델링하였으며, 주요 분석 대상인 비정질 층은 비정질 실리콘 + 결정질 실리콘 + 기공으로 구성된 3성분계 EMA (Effective Medium Approximation) 에 Tauc-Lorentz equation 적용하여 분석하였다.

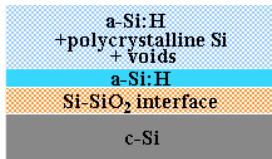


Fig. 4 SE 분석시 비정질 실리콘 박막 모델링

H₂/SiH₄ 희석비 및 H₂/Ar 희석비를 변화시켜 증착한 결과, 0.4의 희석비를 가질 때, 거의 결정성이 없는 비정질 실리콘 막을 얻을 수 있었다(Fig.5-a). 희석비가 0.4 이상에선 점차 결정성이 증가하였으며 그 비가 4.0이 되는 순간, 결정성 분율이 급격히 증가하였는데, 이는 느린 증착속도(0.7Å/s) 인해 Si wafer 상에서 에피성장이 일어난 것에 예상할 수 있다⁽⁷⁾.

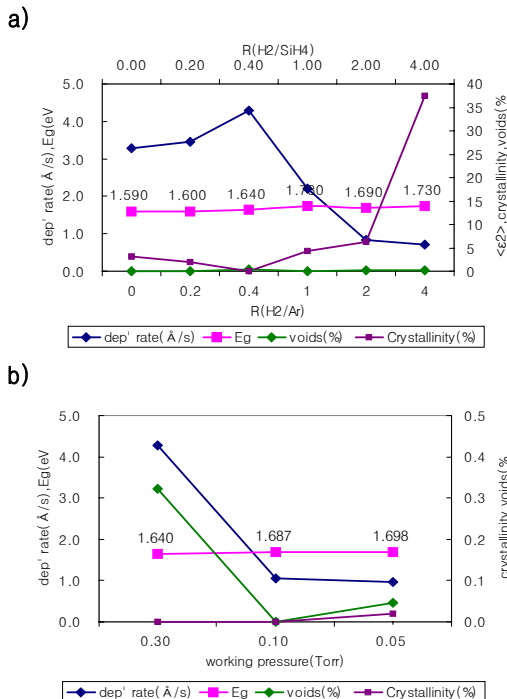


Fig. 5 H₂/SiH₄, H₂/Ar 희석비 및 공정압력에 따른 비정질 실리콘 박막의 특성 변화

희석비 0.4에서 결정성이 낮은 비정질 박막이 얻어졌지만 4.2Å/s의 비교적 빠른 증착속도 인해 실제 이중접합 태양전지에 적용하기에는 다소 무리가 있다. 따라서, 플라즈마내 각 반응가스의 상대적인 상황은 그대로 유지하면서 조절 가능한 증착속도를 얻기 위해 공정압력을 변화하였다. Fig.5-b에 공정압력이 변화함에 따라 비정질 실리콘 박막의 특성변화를 나타내었다. Eg값은 그대로 유지되었으며, 모두 0.5 vol% 이하의 낮은 결정분율을 가짐을 알 수 있다. 앞의 결과와 비교하였을 때, 4배 정도의 증착속도 감소(~1.0Å/s)에도 에피성장이 일어나지 않고 우수한 비정질 박막이 증착되었으며, 0.1 Torr에서 가장 낮은 voids 분율을 나타내는데, 이는 더욱 고밀도의 비정질 박막이 얻어졌음을 의미한다.

Fig.6에 SE분석결과 18.4 vol%와 0 vol%로 모델링된 비정질 박막의 HRTEM 분석결과를 나타내었다. 결정성이 높은 경우(Fig.6-a) Si wafer 표면에서 에피성장⁽⁷⁾을 하였음을 관찰할 수 있으며, 결정성이 없는 경우 역시 SE결과와 잘 일치함을 확인할 수 있다.

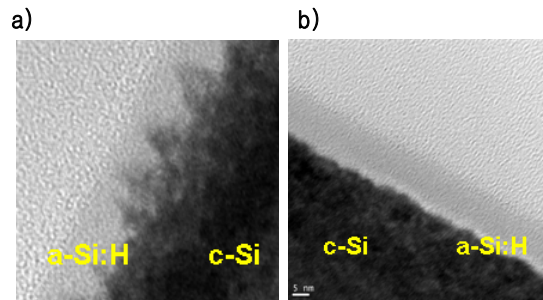


Fig. 6 결정성 분율 18.4 vol%의 a-Si:H(a)와 0.3 vol% 이하의 a-Si:H 박막(b)의 HRTEM 결과

3.3 Cell 적용 결과

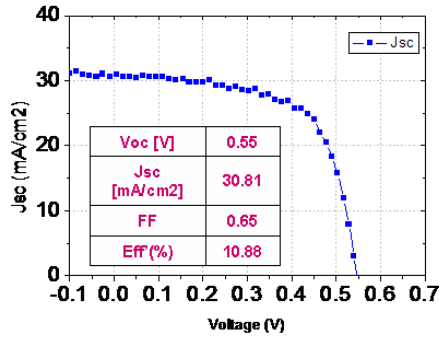
본 실험에서 최적화된 wafer 세정 및 비정질 실리콘 박막 증착 조건을 이용하여 이중접합 태양전지를 구현하였다.

AZO(90nm)/p(6nm)/i(2nm)/c-Si/n+(20nm)의 구조를 Flat 한 wafer에 증착한 결과, 10.88%의 변환 효율이 얻어졌으며, Texturing 한 wafer에 적용한 결과 13.23%의 변환효율을 얻을 수 있었다.

4. 결론

이중접합 태양전지를 구현하는 데 있어 중요한 요소인 우수한 wafer 표면 상태와 낮은 결정성을 가지는 고밀도의 a-Si:H 박막 증착 조건을 도출하는데 있어 Spectroscopic Ellipsometer를 이용한 분석은 매우 유용한 방법임이 확인되었다.

a)



b)

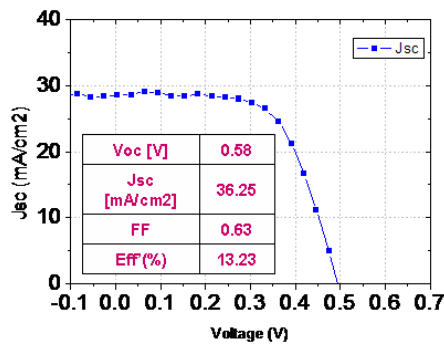


Fig. 7 Heterojunction cell on Flat wafer(a), on textured wafer(b)

후기

본 연구는 지식경제부의 “유리기판 대면적 적층형 실리콘 박막 태양전지 모듈개발”의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Toru Sawada, 1994, "HIGH-EFFICIENCY a-Si/c-Si HETEROJUNCTION SOLAR CELL" First WCPEC; Dec. 5-9, Hawaii
- [2] Luc Fesquet 2007, "HIGH QUALITY SURFACE PASSIVATION AND HETEROJUNCTION FABRICATION BY VHF-PECVD DEPOSITION OF AMORPHOUS SILICON ON CRYSTALLINE SI: THEORY AND EXPERIMENTS", Presented at the 22nd EU PVSEC, September 2007, Milano, Italy
- [3] Mikio Taguchi, 2005, "Obtaining a Higher Voc in HIT Cells", Prog. Photovolt: Res. Appl. 13:481-488
- [4] H. Angermann, 2004, "Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces", Applied Surface Science, 235, 322-339
- [5] H. Angermann, 1997, "Characterization of chemically prepared Si-surfaces by UV-vis and IR spectroscopic ellipsometry and surface photovoltage", Surface Science, 388, 15- 23
- [6] V. Nayar, 1992, "Spectroscopic ellipsometry of epitaxial Si(100) surfaces", Appl. Phys. Lett. 61,11
- [7] T.H. Wang, 2005, "Effective Interfaces in Silicon Heterojunction Solar Cells, IEEE, 0-7X03-8707-4