

【論文】

비정질 실리콘 태양전지에서 TCO/p층 계면 특성의 영향

The effects of TCO / p-layer Interface on Amorphous Silicon Solar Cell

지 일 환* 서 성 택* 최 병 소* 홍 성 민*
I. H. Ji S. T. Suh B. S. Choi S.M. Hong

ABSTRACT

In the glass/TCO/p-i-n a-Si/Al type of amorphous silicon solar cell, the effects on solar cell efficiency and metastability for the various kinds of TCO analyzed by SAM and ESCA, which was used to measure the diffusion profiles of In and Sn and the Fermi energy shifts in the TCO/p interface respectively. Indium which diffused into a-Si p-layer did not have any significant effects on the Fermi level shift of p-layer when the content of B_2H_6 / SiH_4 in p-layer was at 1 gas %. The cell fabricated on SnO_2 turned out to have the best cell photovoltaic characteristics. ITO fabricated by electron beam deposition system, which was shown to have the greatest rate of diffusion of Indium in ITO/p interface produced the worst metastability among the cells tested.

I. 서 론

영국 Dundee 대학의 Anderson과 Spear¹⁾가 1975년 수소화된 비정질 실리콘에 B와 P를 도핑하여 p형과 n형 반도체를 제작한 이래 1976년에는 D.E. Carlson²⁾이 글로우방전법으로 제작된 a-Si:H 박막을 이용하여 최초로 pin형 태양전지를 제작하였다. 이 후 밴드갭이 큰 p형 비정질 실리콘 탄화규소(a-SiC:B:H)를 창재료로 채택한 pin형 태양전지가 1982년 Y. Hamakawa 등에 의해 개발되었다.³⁾

Pin형 비정질 실리콘 태양전지의 투명전도막으로는 ITO와 SnO_2 등이 있으며, 특히 IT

O는 투과율이 높고 면저항이 작아서 많이 이용되고 있다. 그러나 ITO는 ITO와 a-SiC:B:H계면에서 p층으로 In이 확산되어 태양전지의 개방전압을 감소시키는 현상이 지적되고 있으며⁴⁾, 이러한 p층의 특성저하에 영향이 적은 SnO_2 가 태양전지의 투명전도막으로 연구되고 있다.⁵⁾

본 실험에서는 Sputtering 증착방식과 전자선 증착방식으로 자체 제작된 ITO와 Corning사 ITO 및 Nippon Sheet사 SnO_2 의 투명전도막 위에 PCVD에 의한 RF 글로우방전법으로 p층인 a-SiC:B:H 박막과 pin형 태양전지를 제작하여 투명전도막층과 p층박막 계면에서 In과 Sn원소의 확산현상⁶⁾을 SAM(Scanning Auger Microprobe)으로 분석하였으며, ESCA(Elec-

* 正會員 : 삼성종합기술원

tron Spectroscopy for Chemical Analysis)로 p층으로 In이나 Sn이 확산되어 실리콘의 페르미 준위 이동에 미치는 효과⁷⁾를 분석하였다. 또한 이러한 확산현상이 태양전지의 효율과 안정성에 미치는 영향을 분석하였다.

II. 실험

1. 투명전도막의 제작

p층과 태양전지 제작을 위한 투명전도막으로는 Sputtering 방식으로 제작한 ITO(SP), 전자선 증착장치로 제작한 ITO(EB)와 Corning 사 ITO(Corning), Nippon Sheet 사 SnO₂ 그리고 Pd 박막의 확산방지층을 갖는 ITO/Pd 를 사용하였다.

자체 제작된 ITO(SP)와 ITO(EB)는 IT(In:Sn = 90:10)인 Target 재료와 ITO(In₂O₃:SnO₂ = 95:5 mole %)인 증착재료를 사용하여 유리기판(Corning 7059) 위에 각각 기판온도: 160 °C, 250 °C, 분위기 가스 유량: 50sccm(Ar : O₂ = 43:7), 1 sccm(O₂)으로 제작하였으며, 제작후 Ar 분위기에서 400 °C로 1.5시간 동안 같은 조건으로 열처리를 하였다. Pd 박막은 열증착기로 기판은

Table 1. Characteristics of Different Transparent Conductive Oxides

| | Sheet Resistance ($\Omega/\text{sq.}$) | Transmittance (% at 550nm) |
|------------------|--|----------------------------|
| ITO(SP) | 16.0 | 89.5 |
| ITO (EB) | 18.0 | 83.4 |
| ITO(Corning) | 16.0 | 83.0 |
| SnO ₂ | 24.0 | 78.0 |
| ITO/Pd | 18.0 | 65.0 |

도가 상온이고 반응실내의 압력이 0.1 Torr 인 상태에서 제작하였으며, 두께는 약 70 Å 이었다.

특성분석에 사용한 투명전도막의 전기, 광학적 특성은 Table 1 과 같다.

2. 시료제작

SAM과 ESCA 분석을 위한 p층(a-SiC:B:H)은 투명전도막 위에 SiH₄/H₂ 20%인 원료가스에 B₂H₆/SiH₄를 1%와 CH₄/SiH₄를 400%로 혼합하여 RF 글로우 방전법으로 제작하였으며, p층의 두께는 투명전도막과 p층 계면에서의 확산현상 분석을 위해서 300 Å으로 제작하였다. 제작된 p층의 광학적 밴드갭은 1.95 eV, 광전도도는 1.3 E-06/ $\Omega \cdot \text{cm}$ (AM1)였다.

Table 2 Deposition Parameters of p,i,n Layers

| | p-layer | i-layer | n-layer |
|---|---------|---------|---------|
| Deposition Distance(cm) | 5 | 5 | 5 |
| Substrate Temperature(°C) | 250 | 250 | 250 |
| RF Power Density(mW/cm ²) | 31 | 44 | 35 |
| Chamber Pressure(Torr) | 0.6 | 0.8 | 0.8 |
| Total Flow Rate(sccm) | 100 | 100 | 100 |
| B ₂ H ₆ /SiH ₄ (gas %) | 1 | | |
| CH ₄ /SiH ₄ (gas %) | 400 | | |
| PH ₃ /SiH ₄ (gas %) | | | 1 |
| Deposition Rate(Å/sec) | 0.6 | 0.8 | 0.6 |
| Film Thickness(Å) | 100 | 4,800 | 500 |

투명전도막에 따른 태양전지 효율 및 안정성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 pin형 태양전지를 제작하였다. p층의 전기, 광학적 특성은 위와 동일하며 비정질 실리콘층의 제작조건은 Table 2와 같다. 제작된 i층과 n층의 광학적 밴드갭은 1.7eV 정도이고 광전도도는 각각 5.0E-5/ $\Omega \cdot \text{cm}$, 1.5E-02/ $\Omega \cdot \text{cm}$ (AM1)이었다. 전극으로는 알루미늄(Al)을 1 μm 증착하였다.

3. 측 정

투명전도막과 p층의 계면분석에는 SAM (PHI 610)과 ESCA (PHI 5100)를 사용하여 각 계면에서 깊이에 따른 원소들의 확산분포와 p층에서의 In과 Sn의 확산에 따른 실리콘 2p Binding Energy의 변화를 관찰하였다. SAM분석은 Beam Current, 반응실 압력, Tilting Angle이 각각 $1 \mu A$, $2.0E-08$ Torr, 60° 인 조건에서 5KV A_r^+ Sputtering을 하면서 p층에서부터 원소의 함량분포를 측정하였다. ESCA분석은 SnO_2 와 ITO (EB) 위에 제작된 p층 시료에 대하여 투명전도막의 계면과 인접한 p층 영역에서 실리콘의 2p Binding Energy를 측정하였다. 그리고 투명전도막의 종류 및 p층과의 계면상태가 태양전지의 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하였으며, AM1하에서 시간에 따른 전류-전압특성을 측정하여 태양전지 안정성을 알아보았다.

III. 결과 및 분석

Fig.1은 ITO 종류에 따른 Auger Depth Profile을 나타낸 것이다. 실리콘의 함량은 Corning ITO의 시료를 표시한 것이며, 나머지 시료의 실리콘 함량도 모두 비슷하다. ITO 속의 산소와 a-Si 층의 탄소는 생략하였다. SAM에서 a-SiC:B:H 박막의 Sputtering Rate는 $50 \text{ \AA}/\text{min}$ 으로 고정하였다.

모든 시료의 a-Si 층의 두께를 300 \AA 으로 제작하였으므로 투명전도막과 a-Si 층의 계면은 Sputtering 후 6분경과한 지점이며, 이는 Fig. 3에서 투명전도막과 a-Si 층 사이에 Pd를 증착한 시료의 Depth profile 중 Pd 함량의 최고지점이 투명전도막과 a-Si 층의 계면이라고 볼 수 있다는 가정과 잘 일치하고 있다.

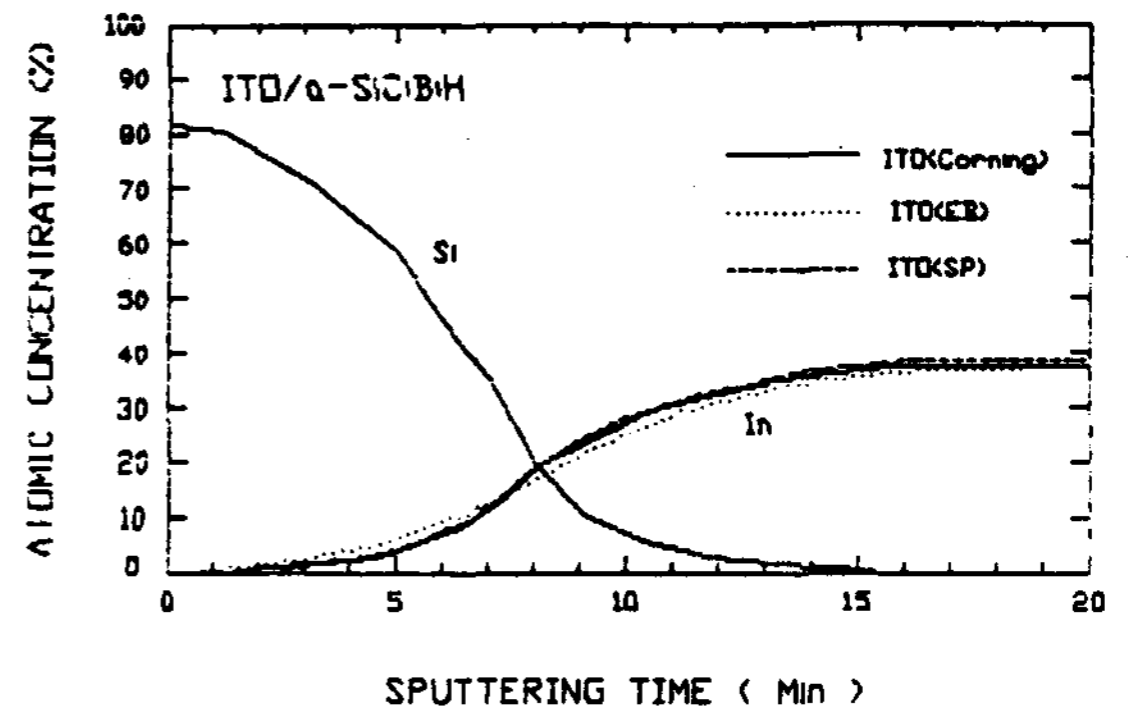


Fig. 1 Auger Depth Profile of ITO / a-SiC:B:H

그림에서 보면 In의 확산은 ITO(Corning)과 ITO(SP) 시료는 비슷하며, ITO(EB) 시료는 확산이 다른 두 시료에 비해 많이 일어나는 것을 알 수 있다.

ITO(Corning)와 ITO(SP)에서 In의 확산은 계면에서 8% 정도이고, 계면에서 a-Si 층으로 200 Å에서 전체 원소 함량에 대해 2% 정도 확산되어 있다. ITO(EB)에서의 In의 확산은 계면에서 10% 정도이며 계면에서 a-Si 층으로 250 Å에서 전체 원소 함량에 대해 2% 정도 확산되어 있다.

Fig. 2는 SnO_2 와 a-SiC:B:H 계면에서의 Auger Depth Profile이다. Sn은 Fig. 1과 비교해 보면 In보다 확산이 적다.

SnO_2 시료에서 Sn은 계면에서 전체 원소 함량에 대해 6% 정도이며 a-Si 층으로의 확산은 50 Å에서 전체 원소 함량에 대해 2% 정도이다.

Fig. 3은 ITO/Pd/a-SiC:B:H 시료의 Auger Depth Profile이다. Pd 방지층을 사용하였을 때 Fig. 1과 비교해 보면 Pd층이 In 및 Si의 확산 방지에 효과가 있는 것을 알 수 있다.

각 시료를 비교해 보면 In의 확산 정도는 Pd이 확산방지층으로 들어가 있는 시료가 가

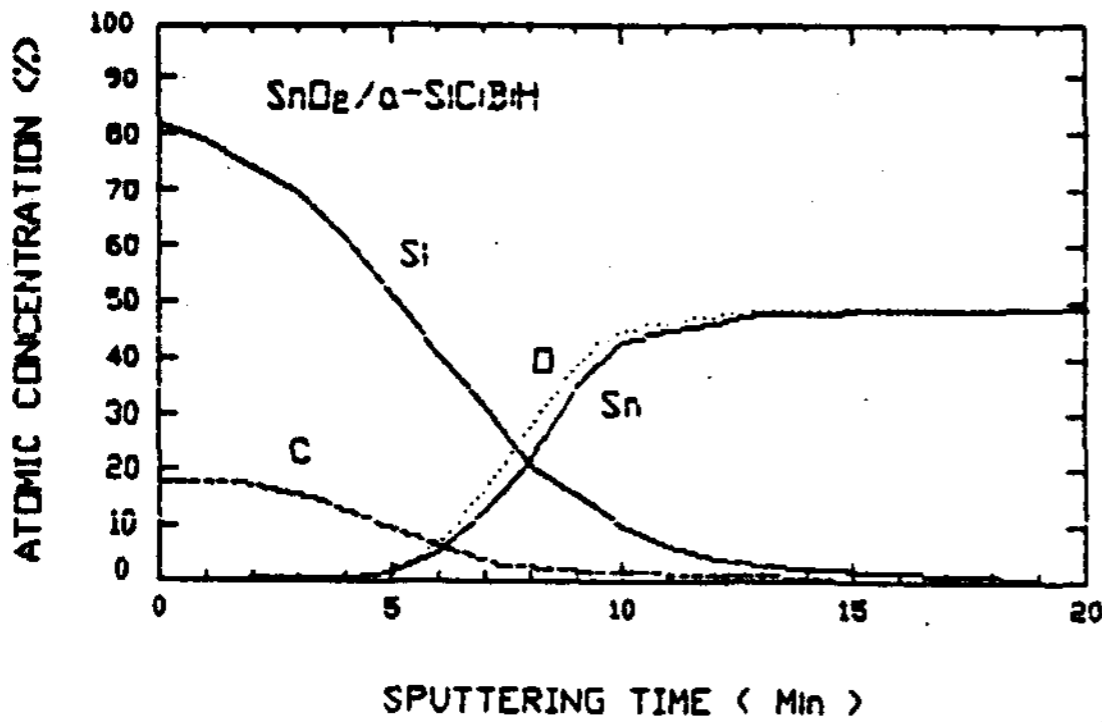


Fig. 2 Auger Depth Profile of SnO₂/a-SiC:B:H

장 적어 Pd층 이상으로는 확산이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

모든 시료의 계면에서의 Si은 전체 원소 함량에 대해 45% 정도로 비슷하며, 투명전도막으로의 확산은 Pd층을 확산방지층을 사용한 시료에서 가장 적으며, SnO₂층으로의 확산이 ITO층으로의 확산보다 많이 된것을 알 수 있다.

Fig.4는 ITO(EB)와 SnO₂ 투명전도막 위에 1%B 도핑된 P층의 Si 2p결합에너지를 나타낸 것이다. a-Si 박막에 대한 ESCA의 Sputtering Rate는 2 Å/min으로 계면은 150분 sputtering 한 지점이다.

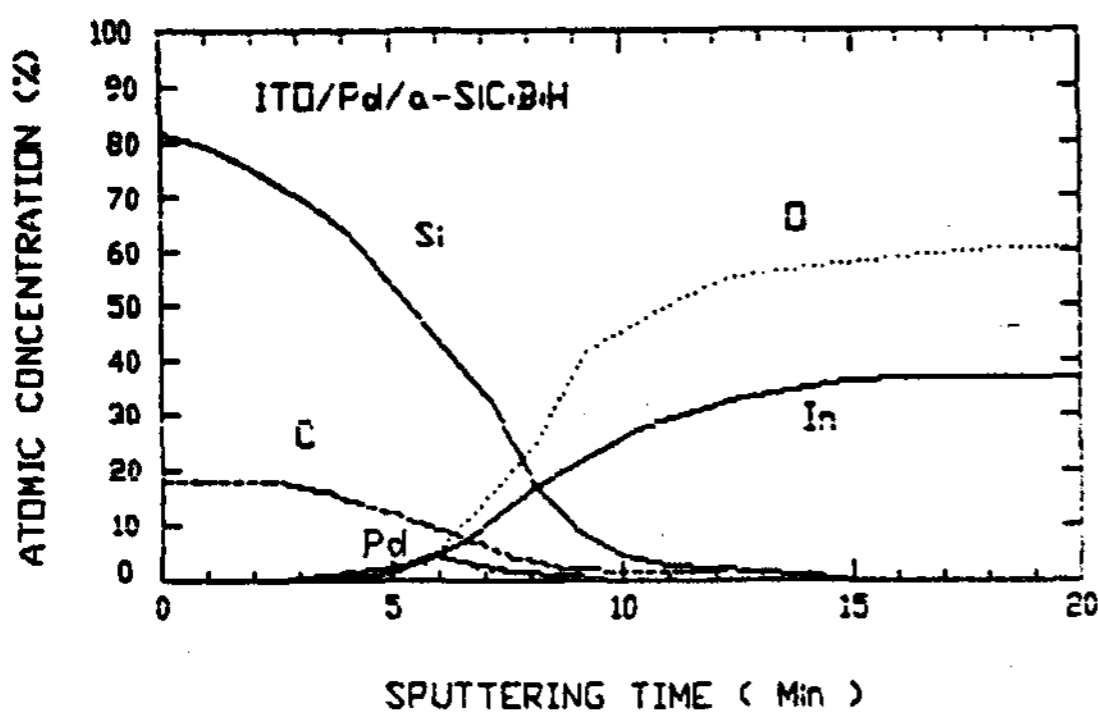


Fig. 3 Auger Depth Profile of ITO/Pd/a-SiC:B:H

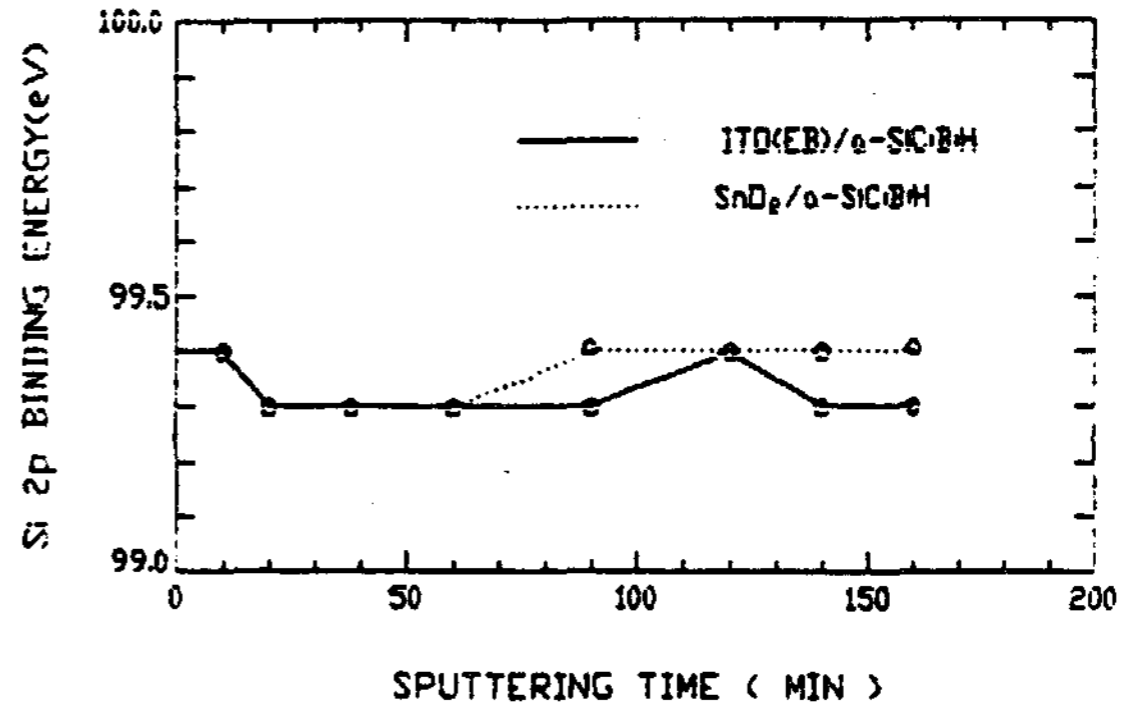


Fig. 4 Si 2P Binding Energy shift vs. Sputtering Time

Fig.4에서 두 시료의 Si 2P 결합 에너지는 비슷한데 이로부터 In과 Sn의 확산이 1%B 도핑된 P층에 대해서는 P층의 페르미준위 이동에 큰 영향을 주지 않는것을 알 수 있다.

In은 substitutional site에서 Acceptor 역할을 하게 되고, interstitial site에서 In은 In⁺로 이온화하여 donor로서 작용하게 되어 P층의 Fermi level을 끌어올리게 된다. 반면, Sn은 이온화에너지가 커서 interstitial site에서 이온화하지 않은 상태로 남아 있게 된다. a-SiC:B:H 박막은 이러한 In, Sn 원소등에 의해 Fermi energy level의 이동이 일어나며, 이것은 Si 2P binding energy의 이동으로 확인할 수 있게 된다.⁷⁾

Table 3은 투명전도막 종류에 따른 태양전지 특성을 비교한 것이다. 이에 의하면 SnO₂를 사용한 것이 가장 효율이 좋고 확산방지층으로

Table 3. Photovoltaic Characteristics of a-Si:H Cells Fabricated on Different Transparent Conductive Oxides

| | Voc(V) | Jsc(mA/cm ²) | FF(%) | Eff.(%) |
|------------------|--------|--------------------------|-------|---------|
| ITO(EB) | 0.77 | 11.6 | 51.3 | 4.6 |
| ITO(Corning) | 0.77 | 10.7 | 51.8 | 4.3 |
| SnO ₂ | 0.78 | 12.4 | 52.0 | 5.0 |
| ITO/Pd | 0.75 | 8.3 | 56.1 | 3.5 |

Under AM1, Cell Area 0.04cm²

Pd을 이용한 것이 가장 낮게 나타났다. 이것은 SnO₂ 기판에서 Sn이 p층으로 확산이 적고 In의 경우처럼 donor 역할을 하지않아 상대적으로 p층의 결함(defects)이 적어 효율이 높으며, Pd 확산방지층은 In의 확산을 잘 저지하여 Fill Factor가 다른 시료에 비해 높지만 투과율이 좋지 않아 효율이 낮은 것으로 생각된다. 따라서 확산방지층으로서 Pd을 사용할 때 ITO의 투과율을 유지하면서 In의 확산을 방지할 수 있는 적절한 두께를 선정할 수 있는 실험이 앞으로 요망된다.

그림 5는 광조사(AM1, 100mW/cm²)시간에 따른 각 Cell의 효율변화를 나타낸 것이다.

태양전지의 효율은 열처리에 의해서도 100% 회복이 되지 않는 것을 알 수 있다. 이는 S-W효과에 의한 막질 열화가 100% 회복된다고 볼 수 없으나, 주로 계면에서의 열화에 의해 회복이 불가능한 것으로 생각된다. 열처리는 진공중에서 150℃로 2시간 하였다.

Fig 5에 의하면 기판으로 SnO₂를 이용하거나 확산방지층으로서 Pd을 이용한 것이 전자선 증착장치로 제작된 ITO(EB)를 기판으로 사용한 것보다 안정성이 있다. 이는 Fig 1, 2, 3에서 보듯이 전자선 증착장치로 제작한 ITO 위에 P형 a-si 층을 제작할 때, In의 확산

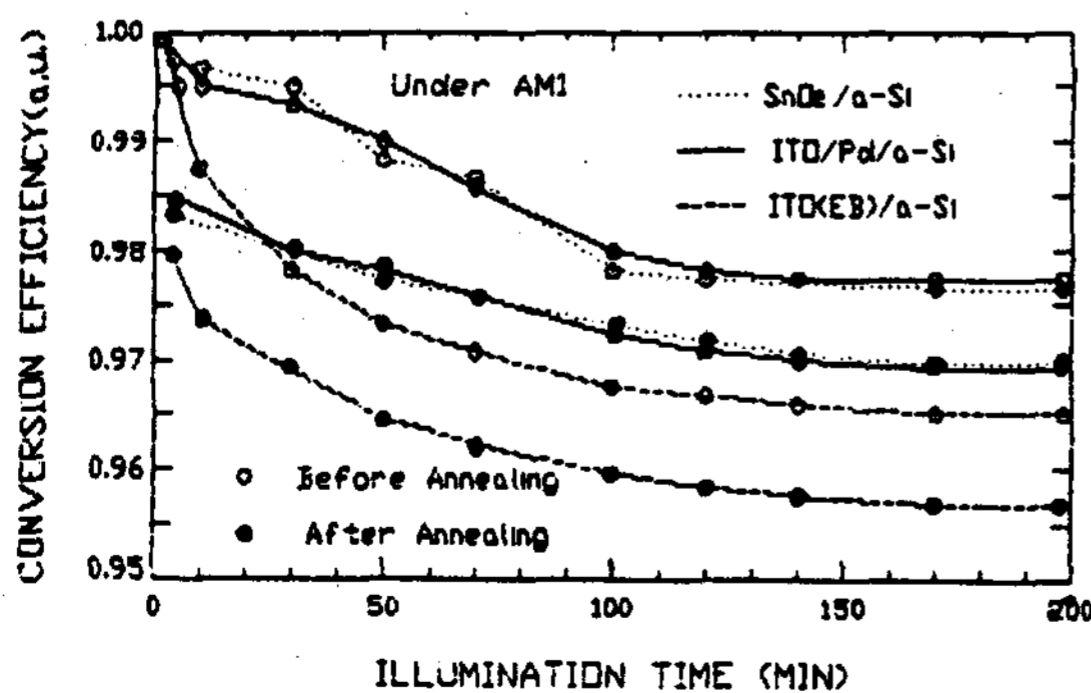


Fig. 5 Conversion Efficiency vs. Illumination Time

이 Pd을 확산방지층으로 사용한 것보다 많이 일어났기 때문이다.

비정질 실리콘 태양전지에 빛을 쬐이면 크게 두 종류의 열화현상(Degradation)이 일어난다. 그 하나는 a-Si:H 박막 자체의 물성이 저하하여 일어나는 열화현상으로 Staebler-Wronski 효과라고 불리어지며, 8)이 효과에 의한 열화현상은 열처리에 의해 회복된다. 또 다른 하나는 a-Si:H 박막간의 계면, TCO/a-Si:H, a-Si:H/Back Electrode, TCO/Back Electrode 계면등에서 일어나는 구성 원소들의 확산에 의한 것으로, 회복 불가능하다. 9)

IV. 결 론

1. 동일조건에서 p층 비정질 실리콘을 제작하였을때 ITO/a-SiC:B:H계면에서의 In 확산이 SnO₂/a-SiC:B:H계면에서의 Sn 확산보다 양적으로 더 많이 더 깊이 일어난다.

2. ITO/a-SiC:B:H계면에서 In의 확산은 전자선 증착장치로 제작한 ITO를 사용한 시료가 확산이 가장 많이 일어나며, Sputtering 증착장치로 제작한 ITO 및 Corning 사 ITO는 확산정도가 비슷하다.

3. Pd박막을 확산방지층으로 사용한 ITO/Pd/a-SiC:B:H 시료는 계면에서 In의 확산은 가장 잘 막아 주나 투과율이 낮아 태양전지 투명전도막에 사용하기 위해서는 인접층의 구성원소의 확산방지에 도움을 주면서 투과율을 높일 수 있는 기술을 개발하여야 할 것이다.

4. p층의 B함량이 1%인 경우 In 및 Sn 확산에 의한 Si 2p 결합 에너지 차이가 거의 일어나지 않는 것으로 보아, p층의 페르미 준위 이동이 P층의 각 지점에서 In, Sn에 의해 거의 일어나지 않은 것으로 판단할 수 있다.

5. SnO₂를 투명전극으로 한 태양전지가

특성이 가장 좋은 것으로 나타났으며, 이로부터 Sn 이 In 에 비해 P층에 구조적 결함에 의한 영향을 덜주는 것을 알 수 있다.

6. ITO(EB)/P층 계면에서 In 의 확산이 가장 크며, 이러한 In 확산은 태양전지 안정성에 나쁜 영향을 미친다.

REFERENCES

1. W.E. Spear, and P.G. LeComber, Solid State Commun., 17, 1193 (1975)
2. D.E. Carson and C.R. Wronski, J. Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976)
3. Y. Tawada, H. Hamakawa and Y. Hamakawa, Solar Energy Materials, 6,299 (1982)
4. N. Fukada et al., Jpn. J. Appl. Phys. 21, suppl. 21-2 (1982)
5. H. Sakai, M. Kamiyama, M. Ueno, Y. Uchida, and H. Haruki, Proc. 5th EC Photovoltaic Conf. (Athens), 808 (1983)
6. M. Okuno, T. Ito, M. Iwami and A. Hiraki, Solid State Commun., 34, 493 (1980)
7. N. Fukada et al., J. of Non-Crystalline Solids 59 & 60, 525-528 (1983)
8. D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 31, 292 (1977)
9. J. Takada, and Y. Tawada, Jpn. J. Appl. Phys., 26-6, 889 (1987)