

## 二加熱源 蒸着法에 의한 酸化物 半導體 [ $(\text{In}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{S}_n\text{O}_2)_{1-x}$ ]<sub>(n)</sub> / Silicon<sub>(p)</sub> 太陽電池에 관한 研究

전 춘 생      김 용 운\*      임 응 춘\*\*

인하대학교 전기공학과

인하대학교 대학원 전기공학과\*

인하대학교 대학원 전기공학과\*\*

### A study on the oxide semiconductor

[  $(\text{In}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{S}_n\text{O}_2)_{1-x}$  ]<sub>(n)</sub>/Silicon<sub>(p)</sub> solar cells fabricated by two source evaporation

Choon-Saing Jhoon

Yong-Woon Kim\*

Eung-Choon Lim\*\*

*Inha University*

*Graduate School, Inha University\**

*Graduate School, Inha University\*\**

### 요 약

본 논문은 이가열원 진공증착법을 이용하여 실리콘 웨이퍼의 온도를 190(°C)로 유지한 상태에서 ITO 박막을 증착, 열처리한 후 ITO<sub>(n)</sub>/Si<sub>(p)</sub>태양전지를 제작하였고 그의 전기적 특성을 조사하였다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 S<sub>n</sub>O<sub>2</sub>의 증착비율이 각각 91[mole %] 9[mole %]일때 최대효율 11[%]의 태양전지를 제작 할 수 있었다. 제작된 전지는 열처리 시간과 온도에 따라 성능이 향상되지만 약 600(°C) 이상의 온도, 15분 이상의 열처리 시간에서는 오히려 박막의 각종 결함의 증가로 인한 감소현상을 보였다.

제작한 전지의 광 응답 특성을 조사하였는데 열처리온도를 증가시킴에 따라 미소하나마 장파장 영역으로 그 peak값이 이동함을 알 수 있었다. X선 회절현상을 통해 열처리온도에 따른 결정성장이 증대하여 단결정 쪽으로 이동해 감을 확인할 수 있었다.

본 실험에서 제작한 ITO<sub>(n)</sub>/Si<sub>(p)</sub> 태양전지에 대하여 특성을 조사한 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

100[mW/cm<sup>2</sup>]의 태양광 에너지 조사하에서

단락전류 : ISC = 31 [mW/cm<sup>2</sup>]

개방전압 : VOC = 460[mV]

충실도 : FF = 0.71

변환효율 :  $\eta = 11(\%)$ .

## ABSTRACT

The solar cells of  $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$ , which are ITO thin films deposited and heated on Si wafer  $190(^{\circ}\text{C})$ , were fabricated by two source vacuum deposition method, and their electrical properties were investigated. Its maximum output is obtained when the composition of the thin film consist of indium oxide 91(mole %) and tin oxide 9(mole %).

The cell characteristics can be improved by annealing but are deteriorated at temperature above  $600(^{\circ}\text{C})$  for longer than 15(min).

Also, we investigated the spectral response with short circuit current of the cells and found that the increasing of the annealing caused the peak shifted to the long wavelength region.

And by experiment of the X-ray diffraction, it is shown to grow the grains of the thin film with increasment of annealing temperature.

The test results from the  $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$  solar cell are as follows.

short circuit current :  $I_{sc}=31 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$

open circuit voltage :  $V_{oc}=460\text{[mV]}$

fill factor :  $FF=0.71$

conversion efficiency :  $\eta = 11(\%)$ , under the solar energy illumination of  $100 \text{ [mW/cm}^2\text{]}$ .

## 1. 서 론

지구위에 입사하는 막대한 양의 태양광을 효과적으로 이용하기 위하여 장기 연구계획을 수립하여 발전비용의 절감과 그 용량증대에 박차를 가하고 있는 것이 최근의 세계적 추세이다. 특히 태양에너지는 그 공급량이 매우 커서 반사 및 산란 등에 의한 손실을 제외하고도 지구상에 도달하는 양이  $1.21 \times 10^{14} \text{ [kwh]}$  정도가 된다. 또한 고갈될 우려가 없고, 공해성이 없으며 지역편재성이 적고, 건설비의 절약 등 여러가지 장점이 있다.

그러나 에너지 밀도가 작은 단점을 보완하기

위하여 수집효율을 향상시키면 다른 에너지원보다 훨씬 유효한 것이 될 것으로 생각할 수 있다.

지금까지 태양전지는 Si-Si pn접합 태양전지가 주류를 이루어 왔으나 단결정 Si Wafer의 값이 비싸고, 제조공정의 복잡성 및 정교성으로 인한 제작비용이 높아 이것보다 싼 화합물 및 산화물 등의 다결정 반도체의 기능향상을 위하여 이종 접합이나 MIS, SIS 구조의 박막형 태양전지가 많이 연구되고 있다.<sup>(1,2,3)</sup>

태양전지 반도체 재료로서 산화물 반도체인 ITO를 사용하는 경우 최적의 혼합상태에서 다음과 같으며 ITO만의 물리적 성질은 Table 1-1에 별도로 표시하였다.

(1) Band gap energy가  $3.7 \text{ [eV]}$  정도의 직접

천이형 반도체로서, 창재료로 사용하는 경우 이 층에서 가시광선 흡수가 거의 발생하지 않고 접합부근에서 대부분 흡수된다.

- (2) Degenerate(축퇴)된 n-type반도체<sup>(8)</sup>이며 표면층에서 도입선과 양호한 Ohmic contact를 이루어 태양전지의 직렬저항을 감소시킨다.<sup>(9)</sup>
- (3) 제작된 전지의 수명이 길고 안정하며 내약성도 좋을뿐 아니라 접착성이 강해 여러가지 기판에 잘 부착한다.
- (4) 산화물 반사계수가 1.9-2로서 ARC(Anti-reflection coating)재료로서 매우 좋은 특성을 나타내므로 반사방지막을 따로 형성시킬 필요가 없다.
- (5) 낮은 온도에서 증착할 수 있어 내부확산이 적어지고 Abrupt접합을 형성시킬 수 있으며 이와 같은 극히 좁은 접합깊이는 Surface dead layer층을 만들지 않아 단파장 광응답이 향상된다.

이상과 같은 특성을 지닌 ITO 박막을 얻기 위한 방법으로는 sputtering법, 이온 증착법, spray법, CVD법 등 여러가지가 있으나 본 실험에서는 PVD(physical vapor deposition)의 일종인 저항가열법을 사용하여 P형 Si위에 n형 ITO층을 접합시켜 ITO $_{(n)}$ /Si $_{(p)}$ 태양전지를 제작하였다.

산화물 반도체의 하나인 ITO를 P-type Si에 접합할 경우 ITO가 가지고 있는 결정구조의 격자부정합, 열팽창 등의 여러가지 난점이 있지만<sup>(4,5,6,7)</sup> Schottky 접합이나 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor)구조보다 더 안정하고 효율적인 전지를 제작가능하다는 것을 알았다.

이와같은 ITO를 이용하여 1976년 D. E. Burk와 J. B. Dubow가 Sputtering법으로 효율 12%의 태양전지를 제작하였는데 이와 비슷한 결과를 본 실험에서 얻었다.

Table 1-1. typical properties of the optimum state of ITO films.

결정구조	Cubic
격자상수	10.118Å
열팽창계수	$10.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
밴드 갭	2.62-3.75 eV
저항	$1.77 \times 10^{-4}$ to $1.3 \times 10^{21} \Omega\text{cm}$
캐리어 농도	$1 \times 10^{19}$ to $1.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$
유효질량	$0.3 m_0 - 0.55 m_0$
홀이동도	$26 \sim 40 \text{cm}^2/\text{Vsec}$
반사계수	1.68~2.48
전자친화력	4.1~4.3 eV
페르미준위	0-0.4eV

## 2. 실험방법 및 측정

### 2-1. 실험장치

본 실험에 사용한 진공장치는 배기속도 330 [1/min]인 유회전 pump(영, Edward, ED-330)와  $10^{-5}$ [Torr]까지 배기 가능한 유확산 pump(일, Tokyo Vacuum Co.)로 구성되어 있다. heating source로는 텅스텐선(0.5mm×3)을 나선형으로 조밀하게 감아서 가열 Pot로 사용하였다.

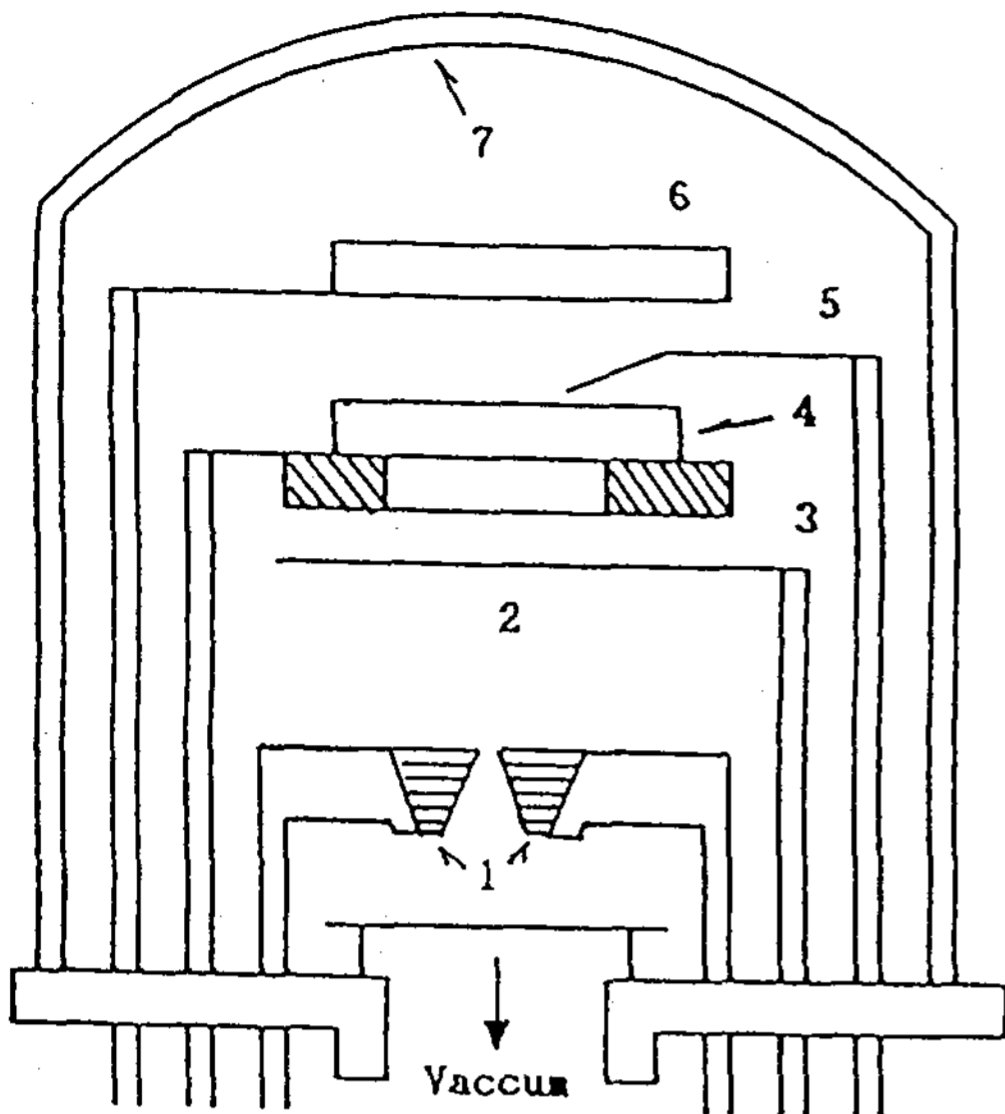
Substrate 가열용 heater로는 텅스텐 halogen lamp에 반사갯을 설치하여 이 lamp의 출력으로 온도를 조절하였으며, 이 온도측정은 열전대를 이용하였다. 또한 증착량은 Shtter로 조절하였다.

Fig. 2-1은 이원증착장치의 내부를 나타낸 것이다.

### 2-2. 웨이퍼 처리

ITO를 증착할 Si wafer는 p형 <111>면으로 비저항이 1-2[Ωcm]인 것으로, 시편의 제작과 특성의 조사를 쉽게 하기 위하여 wafer를 2×1 [cm<sup>2</sup>]의 크기로 잘라 사용하였다.

절단된 wafer를 중성세제인 micro액으로 초음파 세척(80°C, 20분간)을 한 후, 증류수로



1. two evaporation source
2. shutter
3. mask
4. substrate
5. thermocouple
6. substrate heater
7. bell jar

Fig. 2-1 Two-source evaporation arrangement

다시 약 30분동안 초음파 세척을 하였다. 다음은  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 1:2:7의 비율로 섞은 용액에 약 4-5분간 함침시켜서 씻기지 않은 단백질과 같은 잔유 불순물을 제거하였다.

다시 증류수로 깨끗이 세척한 후 HF와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 1:100으로 섞은 etching액 중에 담구어 자연적으로 형성되어 있는  $\text{SiO}_2$ 막을 제거한 다음 증류수로 행구어 사용하였다.

Si wafer는 산화막이 완전히 제거된 후에도 공기와 접촉하게 되면 수분내에 10-15[A]의 자연산화막이 형성되는 것으로 알려져 있다.<sup>(9)</sup>

### 2-3. 二원증착법에 의한 ITO박막의 제작

ITO박막의 형성법에는 진공증착법, sputte-

ring법, spray deposition, sintering methode 등 여러방법이 있는데 이 중에서 진공증착법이 일반적으로 특성평가가 용이하기 때문에 진공증착법을 사용하였으며 진공도는 약  $10^{-5}$ [Torr] 까지 배기시킨 후 각각의 가열원의 온도를 서서히 올려 시료의 융점이상으로 가열한다. 단위시간당 단위면적당에 대한  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 증착률을 계산하기 위하여 먼저 정사각형 모양의 투명 glass에 각각의 시료증착을 하였으며 이를 토대로하여 하나의 wafer에 증착된  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 증착비율을 계산하기 위하여 二원 증착을 할 때 다음과 같은 조건을 만족하게 하였다.

- a) heating source의 동일한 크기 및 모양
- b) heating source의 동일한 높이 및 위치
- c) heating source에 대한 일정한 전류
- d) substrate의 동일한 온도
- e) substrate의 동일한 높이 및 위치
- f) 동일한 양의 시료
- g) 단위시간의 단위면적당의 일정한 증착

이상과 같은 조건하에서  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 를 각각 20, 40, 60, 90분동안 각각 증착한 후 증착된 시료의 무게를 측정하고 증발속도를 그림 2-2에서 볼 수 있듯이  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 증발속도를 조절하여 기판에 증착될 양을 추정하였다. 그러나 정확한 양을 결정하기는 어려웠다.

본 실험에서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 융점이 각각  $850[^\circ\text{C}]$ ,  $1127[^\circ\text{C}]$ 이기 때문에 각각의 시료를 담은 2개의 pot단자에 각각 전압을 인가하여  $600[^\circ\text{C}]$ 와  $900[^\circ\text{C}]$ 를 전후해서 10분간씩 예열함으로써 시료내의 수분이나 gas, 기타 불필요한 불순물을 제거한 다음 다시 융점온도까지 전압을 상승시켜가면서 증착하였다.<sup>(22)</sup>

이때 substrate 온도는 lamp의 입력전압을 조절하여 약  $180-190[^\circ\text{C}]$  정도로 유지하였다. 또 전극은 mask를 사용하여 전면은 빗살모양으로 후면은 전체적으로 Cu를 증착하였고 열처리하는 석영관에 시편을 넣고 진공시켜가면서 약  $400-700[^\circ\text{C}]$ 까지 변화시켰으며 그 시간범위는 최

적의 온도를 결정한 후 5분에서 1시간까지의 시간대별로 조정하였다. 제작된 전지는 시편의 특성평가를 쉽게 하기 위해서 water의 크기를  $2 \times 1 [cm^2]$ 로 잘라내고 이것에 전극 부분의 넓이를 뺀 나머지가  $1 [cm^2]$ 의 빛 피조사면이 되게끔 Sample(Photo. 2-1 참조)을 만들었다. 이때 넓이의 측정은 Digital Planimeter(상명; PLACOM KP-90N, SOKKISHA CO. LTD., 일본제)를 사용하였다. Photo. 2-1, Fig. 2-3는 제작된 전지 및 단면구조를 나타낸 것이다.

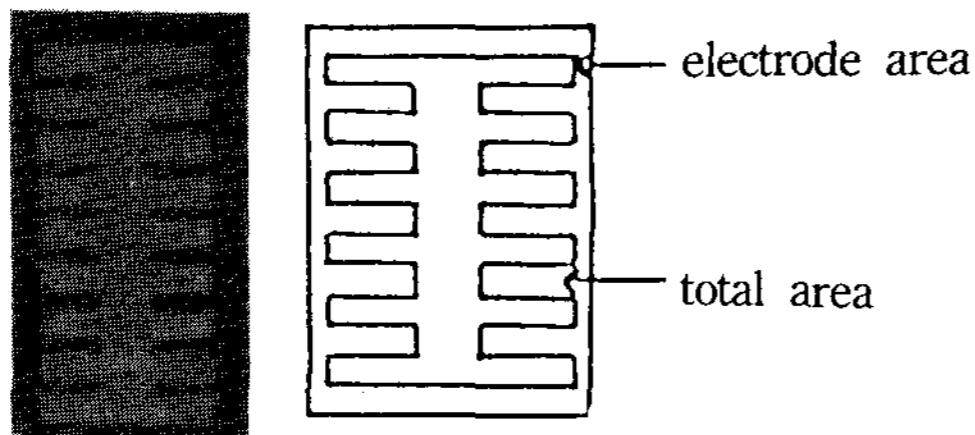


photo. 2-1 Sample of the solar cells

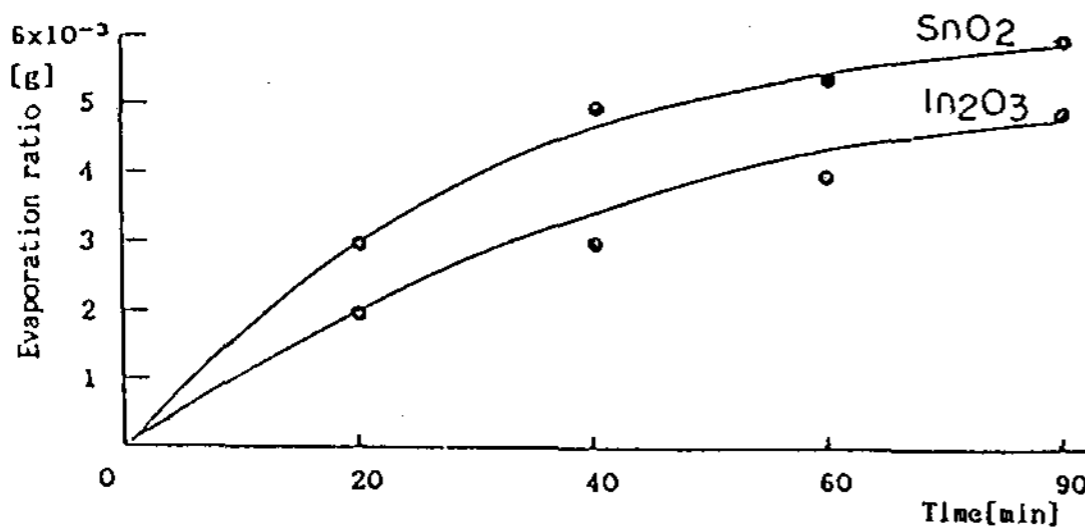


Fig. 2-2 Evaporation ratio vs. time

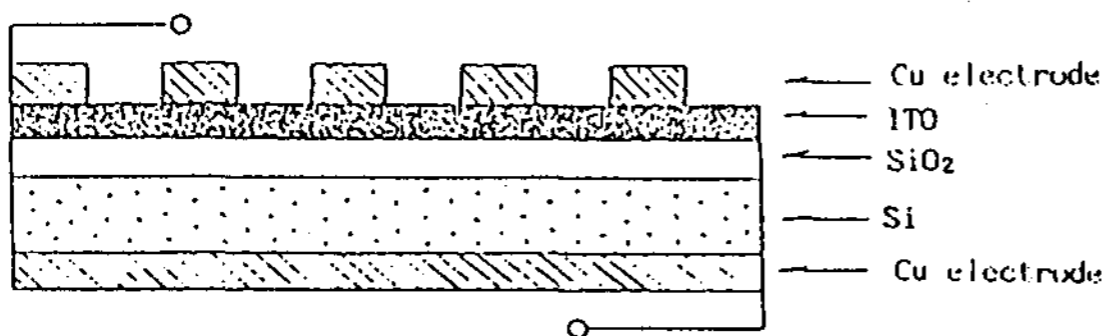


Fig. 2-3 Structure of  $ITO_{(a)}/Si_{(p)}$  solar cell

## 2-4 측 정

완성된 태양전지는 열처리 및 증착시간에 따른 물질구조를 알아보기 위해 SEM과 X-ray 회절 검사를 하였다. I-V 특성은 X-Y recorder

(Riken Denshi, Japan)를 이용하였고, Photo-diode 특성을 나타내는 것을 확인하고자 Semiconductor-curve (Kokuyo Electronic, LTD) 를 이용하였다. 또한 단락전류의 광응답 특성을 monochrometer (Baush & Lomb, U.S.A) 를 이용하여 파장에 대한 광응답 변화를 측정하였다. 이때 응답검출은 DC picoampere meter (Magno Electronic Co., LTD, KOREA)를 이용하였다. 또한 Photocell의 기능을 알아보기 위해서 조도에 따른 단락전류와 개방전압의 변화를 측정하였다. 광원으로는 옥내에서 tungsten lamp(300w)와 옥외에서는 태양광을 이용하였다. 이때 조도측정은 조도계( $10^{-4} - 10^{-5}$  lx, 일본동경광학기계 주식회사)를 이용했으며 태양전지의 효율은 직접 옥외에서 태양에너지  $100 [mw/cm^2]$ 를 기준으로 하였으며 광에너지측정은 Silicon cell pyranometer(model 3120, Division of Qualinetics, Inc, U.S.A)를 이용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1 ITO 박막의 열처리 효과

ITO 박막저항은 열처리에 큰 영향을 받으며 이는 곧 전지의 전기적 특성과 관계한다. 즉 열처리의 시간 및 온도는 지나친 열처리에 따른 표면상태의 박리 혹은 산화층의 증가로 불완전한 박막이 형성되어 전지의 특성이 저하되는 직전까지는 시간이 길수록, 온도가 높을수록, 전지의 특성은 향상되었다. 이는 열처리에 따른 산화층의 변화가 전지의 특성을 좌우하지만, 이러한 열처리 온도와 시간에는 한계가 있다고 본다. 즉 어느 온도, 어느 시간 이상에서는 실험실내의  $O_2$ 나 전지 자체내의 해리된 O가 확산에 의한 침투로 산화층의 두께를 변화시키기 때문이다.<sup>[10,11,12]</sup>

Fig. 3-1과 Fig. 3-2는 단락전류와 개방전압의 열처리 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 대체적으로 온도  $450 [^{\circ}C]$ , 시간 10분

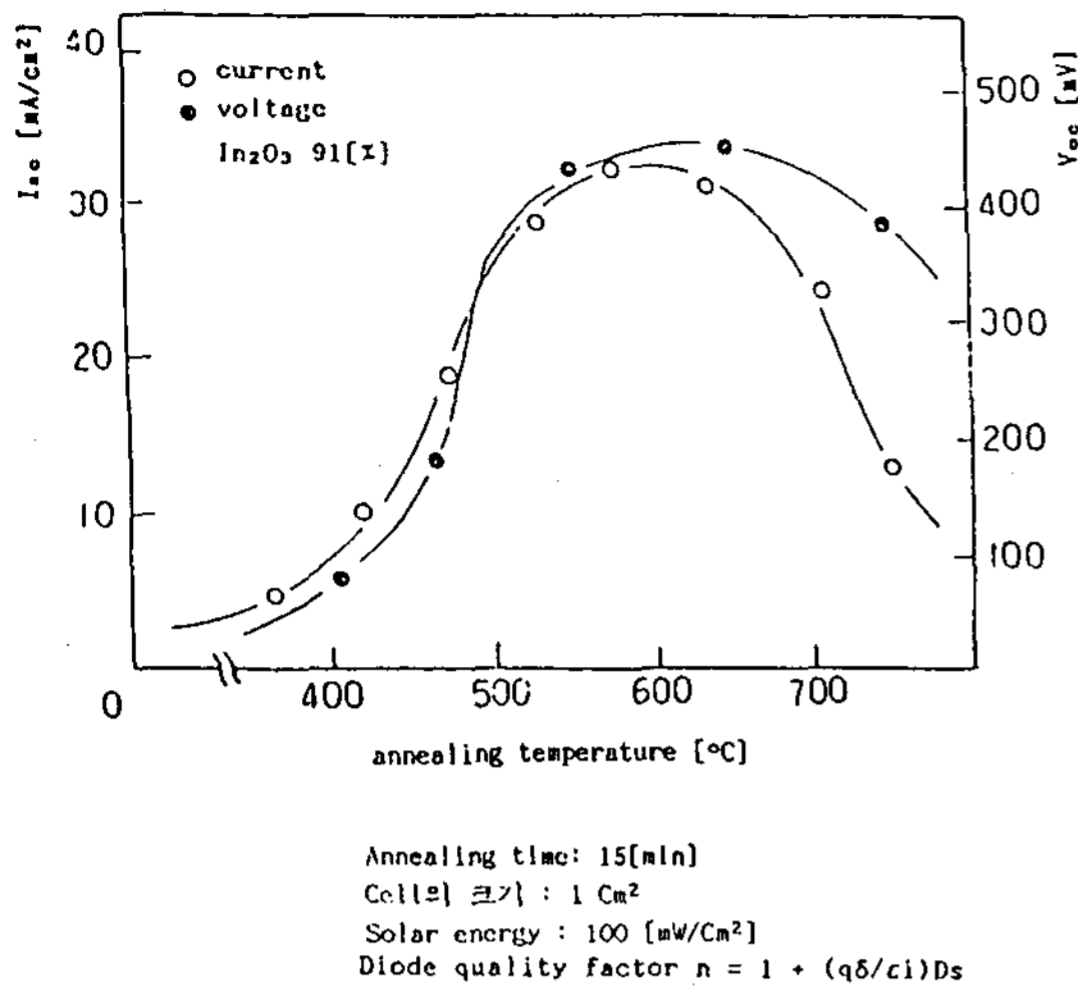


Fig. 3-1 Short circuit current Vs. Annealing temperature

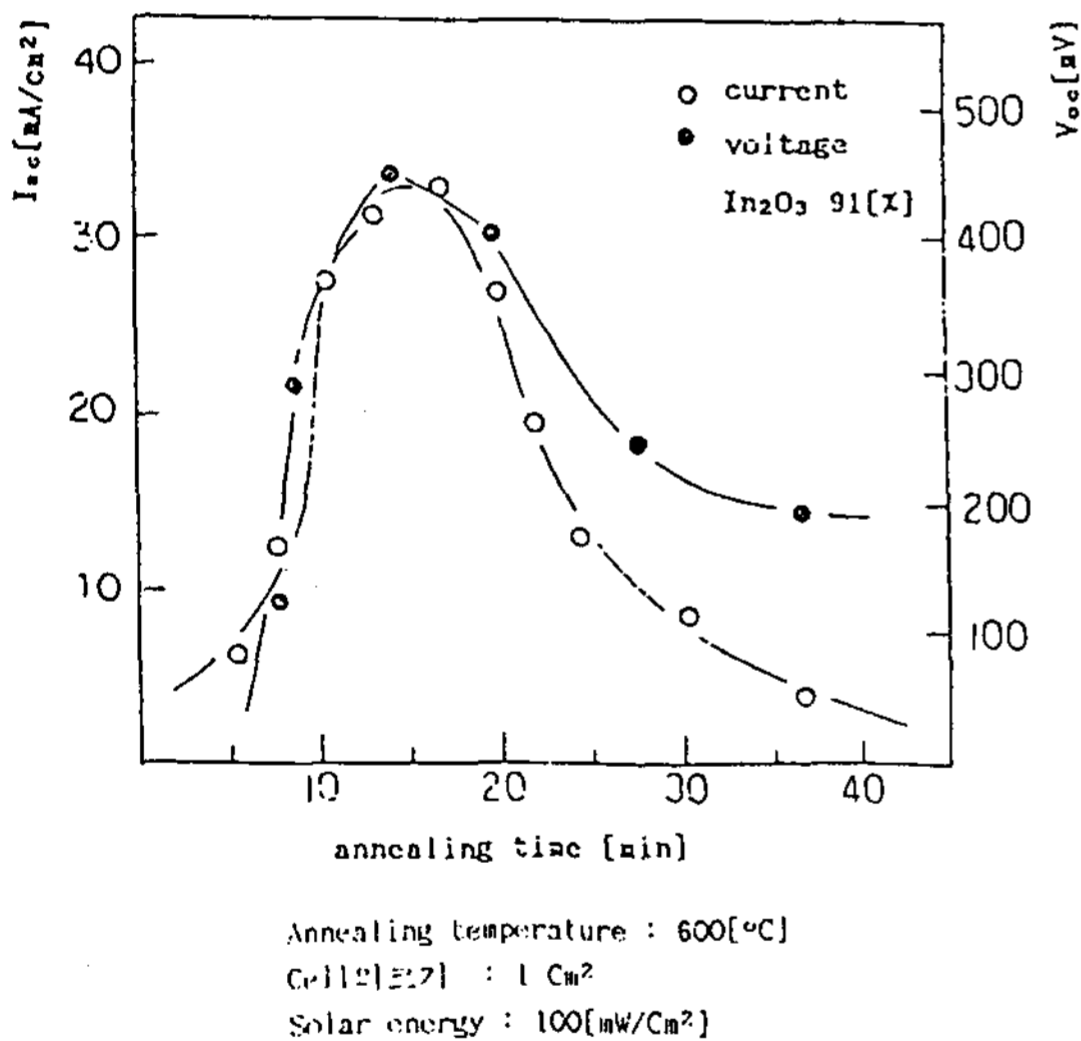


Fig. 3-2 Short circuit current and open circuit voltage Vs. Annealing time.

까지는 열처리 효과가 거의 나타나지 않으며 그 이후 부터 특성이 향상됨을 볼 수 있었다.

또한 증착율이 일정할 경우 두꺼운 증착막의 도전율이 얇은 경우보다 양호함을 나타내었다.

이는 증착막이 두꺼워짐에 따라 열처리와 함께 grain size는 커지는 반면 boundary는 감소하고 dangling bond나 수분 혹은 기타 gas들을 포함하는 defect의 감소로  $I_{sc}$ 와  $V_{oc}$ 가 증가한다고 생각한다.<sup>[18,19]</sup>

또한 Si wafer 표면이 공기중에 노출되면 수분내에 15~20[Å] 정도의 SiO<sub>2</sub>층이 형성하는 것으로 사료되지만 tunneling 효과에 의해 전지의 성질에는 영향을 주지 않는것으로 생각되어 무시하였다.

열처리에 따라 결정이 성장하면

$$\rho = \rho_0 [1 + 3/2 \{R/(1-R)\} \lambda_0 / D] \quad \dots (3-1)$$

에서 grain의 크기 D가 증가하면 결국 비저항  $\rho$ 가 감소하게 되므로 결정이 성장하면 전도도가 증가한다.<sup>[13,14,15]</sup>

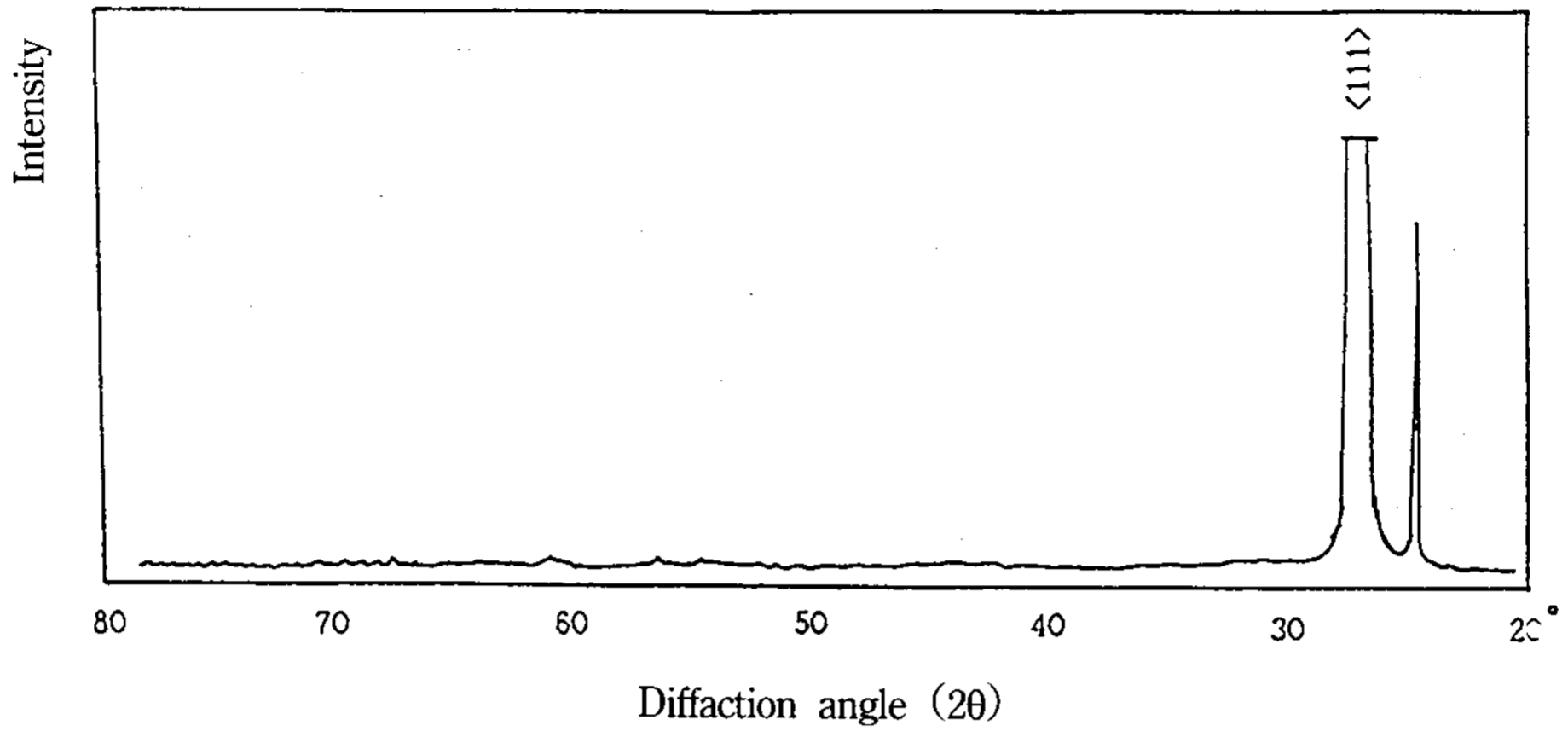
여기서 R: 전자의 내부 grain boundary에서의 반사율

$\lambda$ : 평균 자유행정

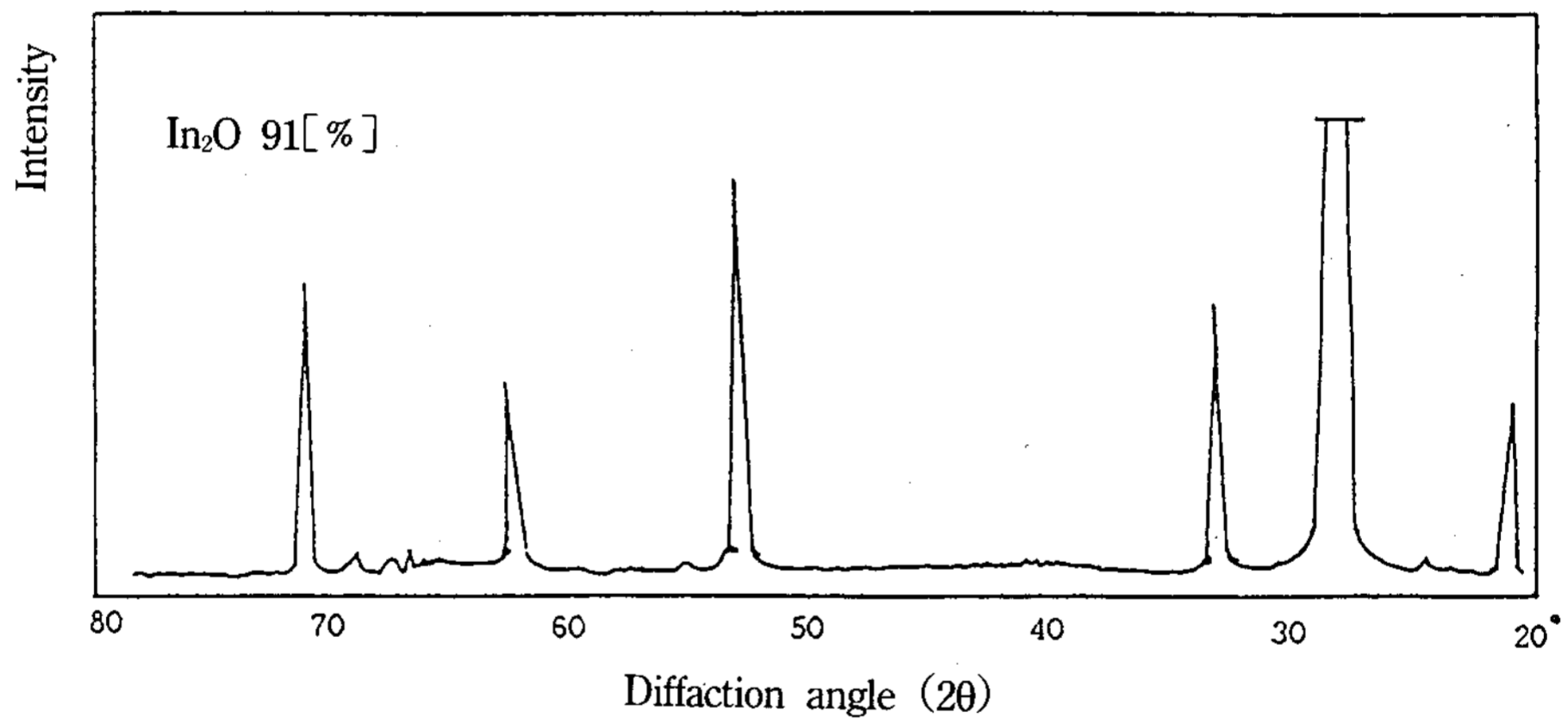
D: 단결정 기판인 Si의 grain의 방향과 평행한 성분. 즉, grain의 크기

또한 X-ray 회절현상을 이용하여 Fig. 3-3과 같이 열처리에 의존하는 결정 성장은 그의 Peak의 검출로서 확인하였다.

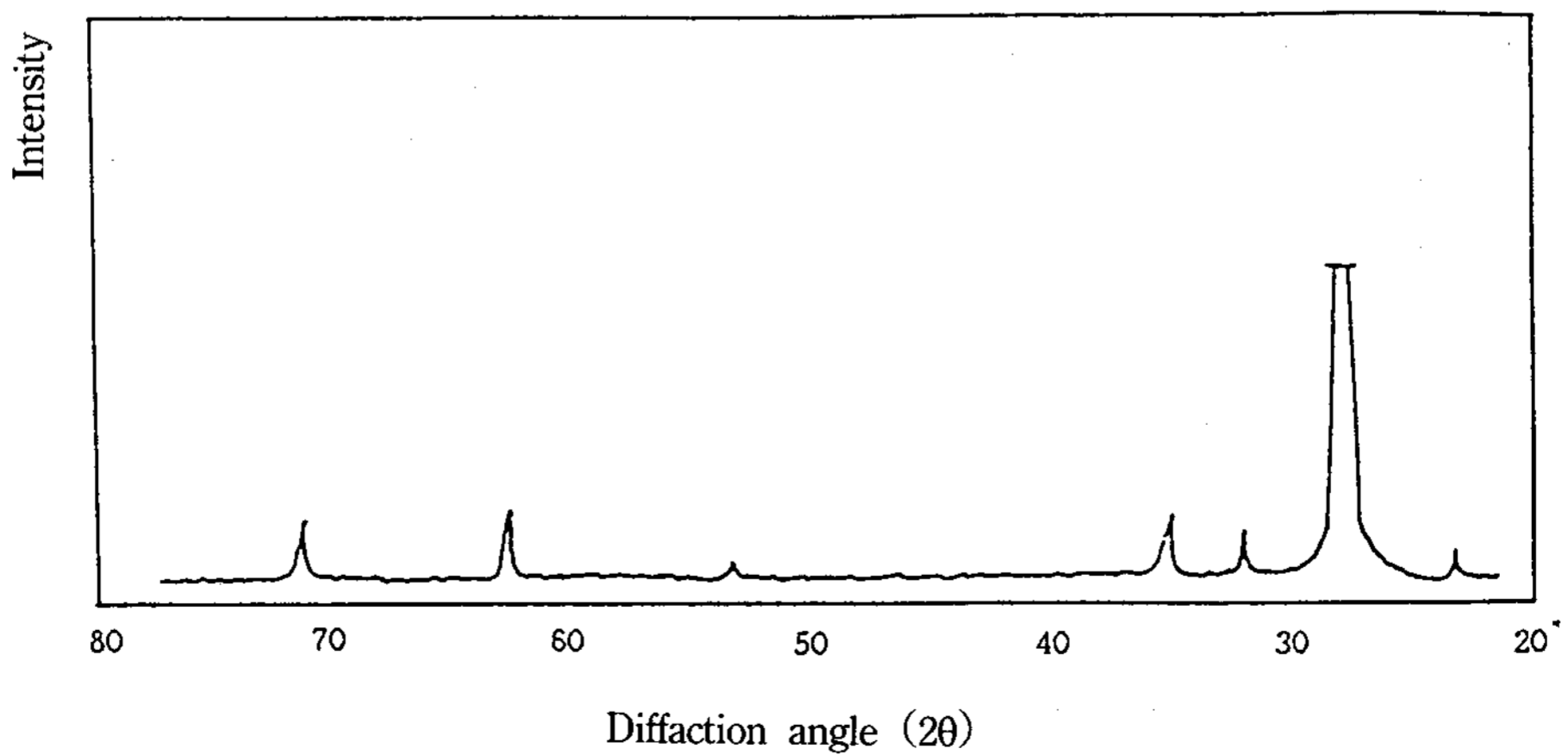
Fig. 3-3의 (a)는 n-type <111> Si wafer만을 cleaning한 후 주사범위 20°~80°까지 X-ray를 주사한 것으로 단결정 wafer임을 알 수 있다. (b)는 이와 같은 wafer 위에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 91[mole%]의 ITO를 0.9[μm]의 두께만큼 증착한 것으로, 열처리전의 X-ray 회절현상인데 random한 다결정의 생성 wafer의 단결정에 가까운 X-ray 회절현상을 (c)에 나타내었으며, (d)의 경우는 600[°C]에서 15분간 열처리 한 것으로 박막내 grain의 성장과 boundary의 감소로 Si wafer만의 단결정 Pattern을 따라 결정이 성장되어 있음을 확인할 수 있다. 즉 epitaxial 성장 과정을



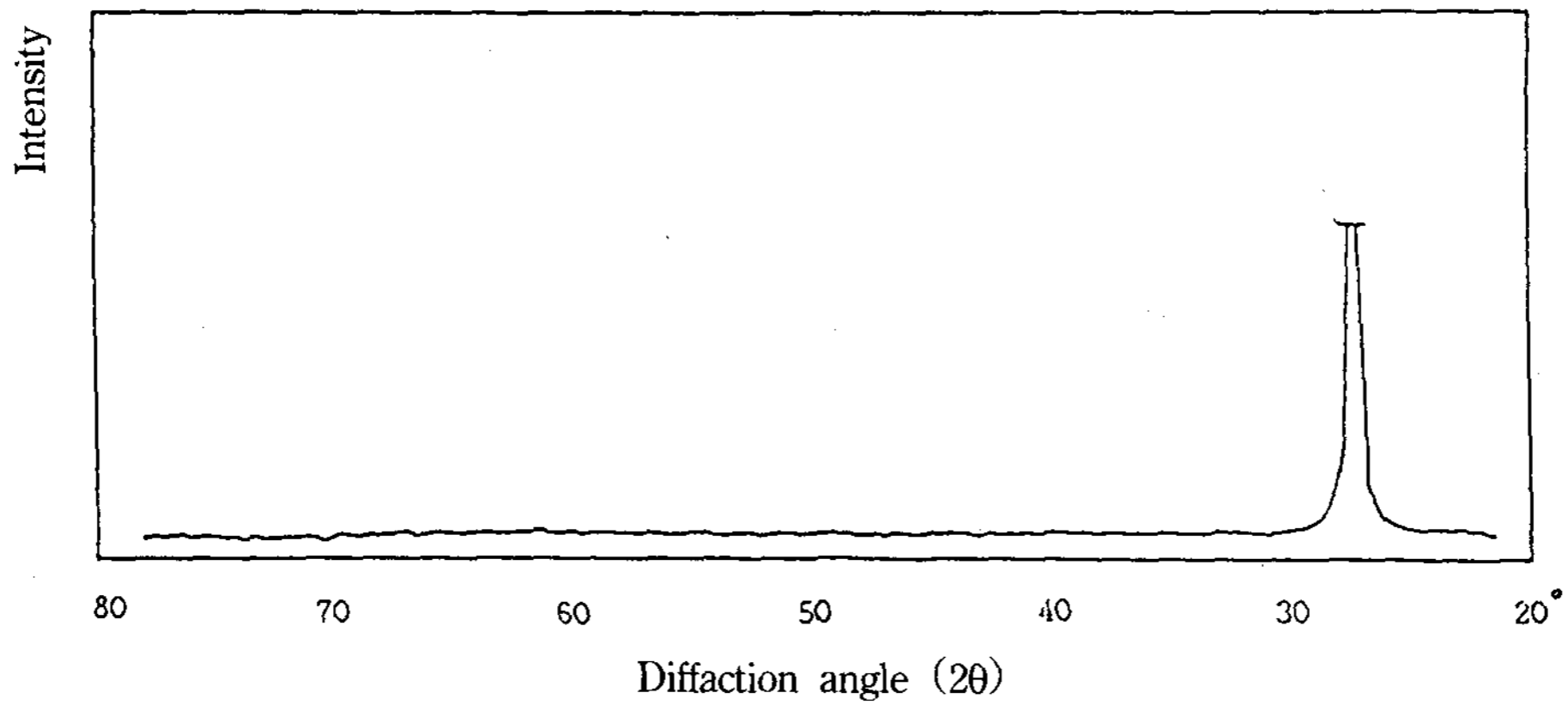
(a) Si wafer



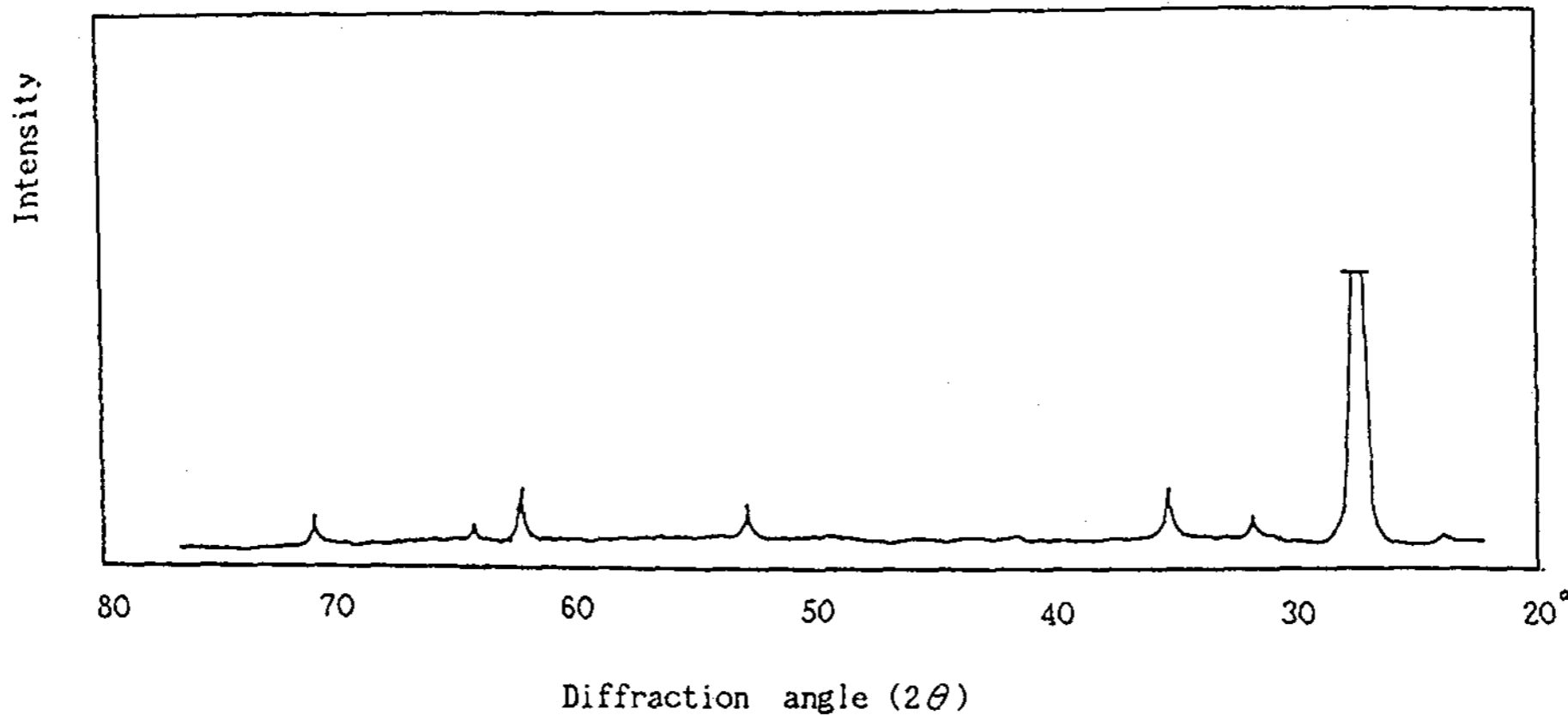
(b) ITO powder



(c) 500(°C), 15[min]



(d) 600(°C), 15[min]



(e) 700(°C), 15[min]

Fig. 3-3 X-ray diffraction pattern of ITO thin film

나타냄을 볼 수 있다. 그러나 [e]에서 보는바와 같이 이 보다 높은 온도 700[°C]에서 열처리를 한 경우 지나친 박리 및 열적작용으로 인한 박막결정의 불균열, 혹은 crack의 생성 등으로 또다시 random한 다결정 생성을 보여주는 peak치를 확인할 수 있다.

이와 같이 결정 성장에 미치는 열처리 효과는 증착막이 두꺼운 film에서 크게 나타나는 경향도 실험을 통하여 알 수 있었다.

### 3-2. 광원에 따른 $[(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)_{1-x}]$ 증착비율 의존성

#### 3-2-1. 일사에너지 100mW/cm<sup>2</sup>의 태양광인 경우 에너지 의존성

Fig. 3-4는  $[(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)_{1-x}]$ 의 여러가지 혼합율로, 600[°C]에서 15분간 열처리 한후, 일사에너지 100[mW/cm<sup>2</sup>]의 자연광조사하에서 측정한 결과이다. 최대값을 보인것은, 증착비율  $[(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.91}(\text{SnO}_2)_{0.09}]$ 인 경우로 단락전류  $I_{sc}=31[\text{mA/cm}^2]$ , 개방전압  $V_{oc}=460[\text{mV}]$ , 충실도



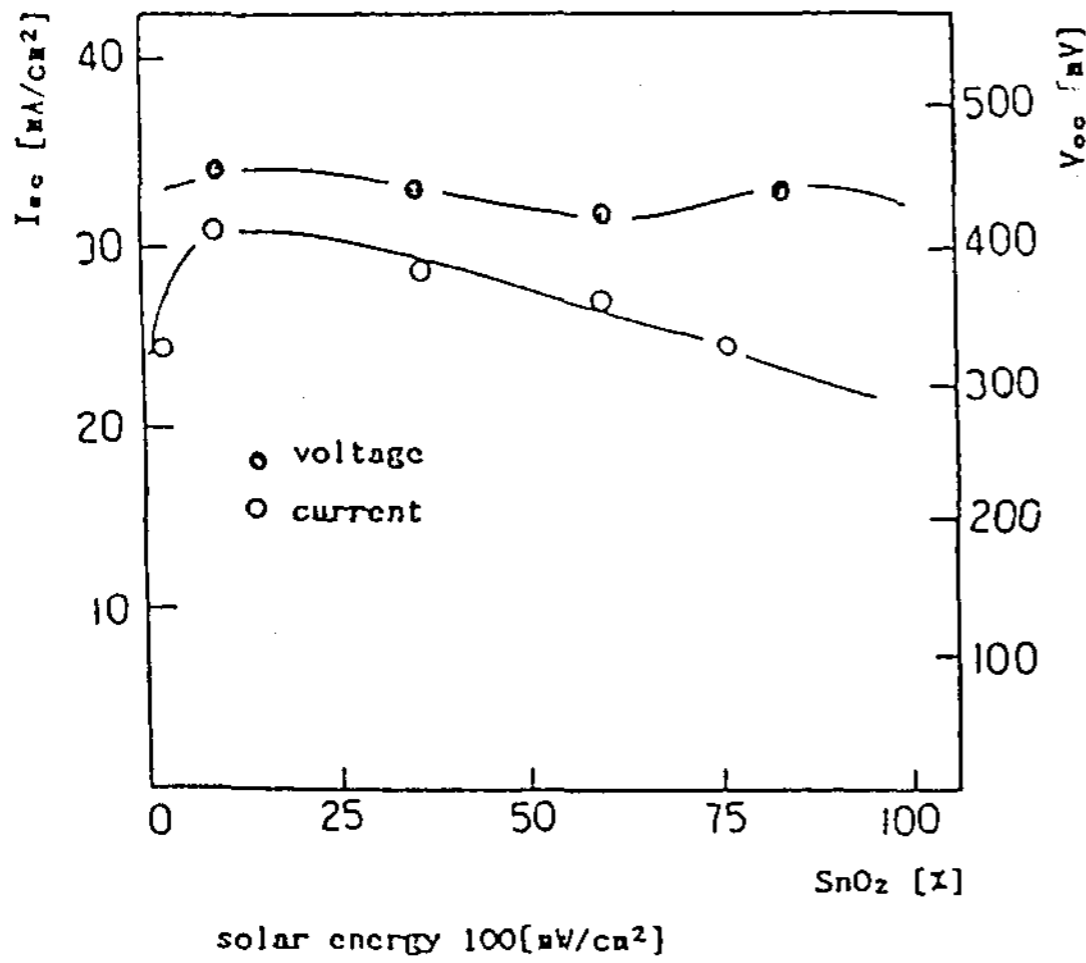


Fig. 3-4 Short circuit current and open circuit voltage for the variation of mixture ratio

FF=0.71, 변환효율  $\eta=11[\%]$  였다.

Fig. 3-4 에서와 같이 ITO 내에서 SnO<sub>2</sub>의 성분비율이 증가함에 따라 개방전압의 미소한 변화를 볼 수 있다. 이는 이종접합장벽이 oxide의 구성비율에는 큰 영향을 받지 않음을 보여주는 것이라 사료된다.<sup>[16]</sup>

단락전류 I<sub>sc</sub> 또한 SnO<sub>2</sub>의 성분비율이 증가함에 따라 약간의 감소를 나타내는데 이는 SnO<sub>2</sub>의 성분비율이 늘어남에 따라 광 투과율이 감소하는것에 비례한다고 사료된다.

이상과 같은 특성이 ITO/Si solar cell의 고유허성이라고 단정할 수는 없지만 대부분의 전지제작 방법에서 이와 유사한 특성이 밝혀지는 것으로 알려져 있다.<sup>[16]</sup>

### 3-2-2. 텅스텐 lamp인 경우의 조도 의존성

광원으로 텅스텐 lamp[300w]를 이용하여 조도를 10×10<sup>2</sup>[Lx]부터 10×10<sup>3</sup>[Lx]에 걸쳐 변화 시키면서 그에 따른 단락전류와 개방전압을 조사하였다.

Fig.3-5와 Fig.3-6은 텅스텐 lamp의 입력전압을 일정하게 하고 광의 조사 거리를 조절하여 조

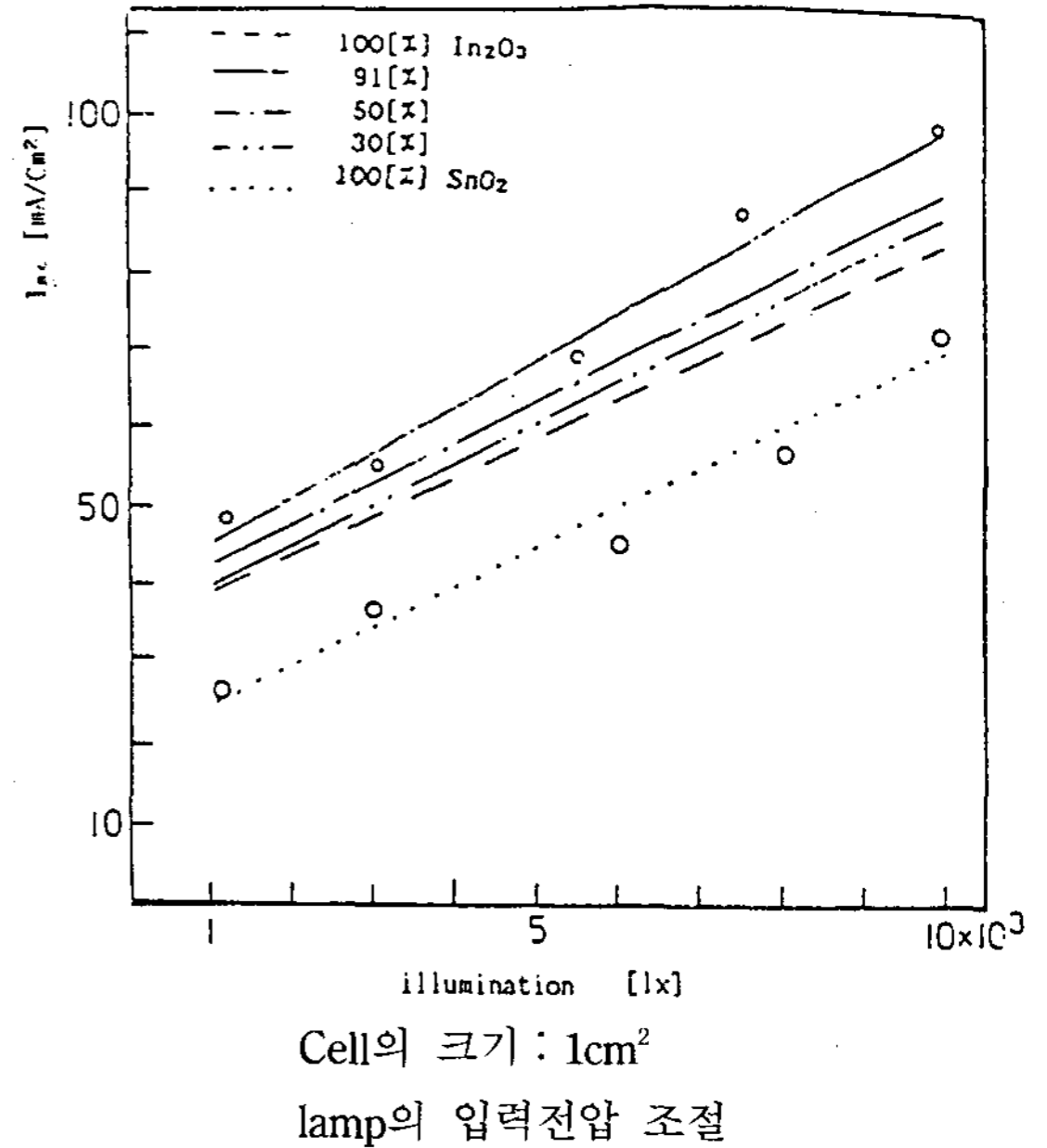


Fig. 3-5 Short circuit current Vs. illumination

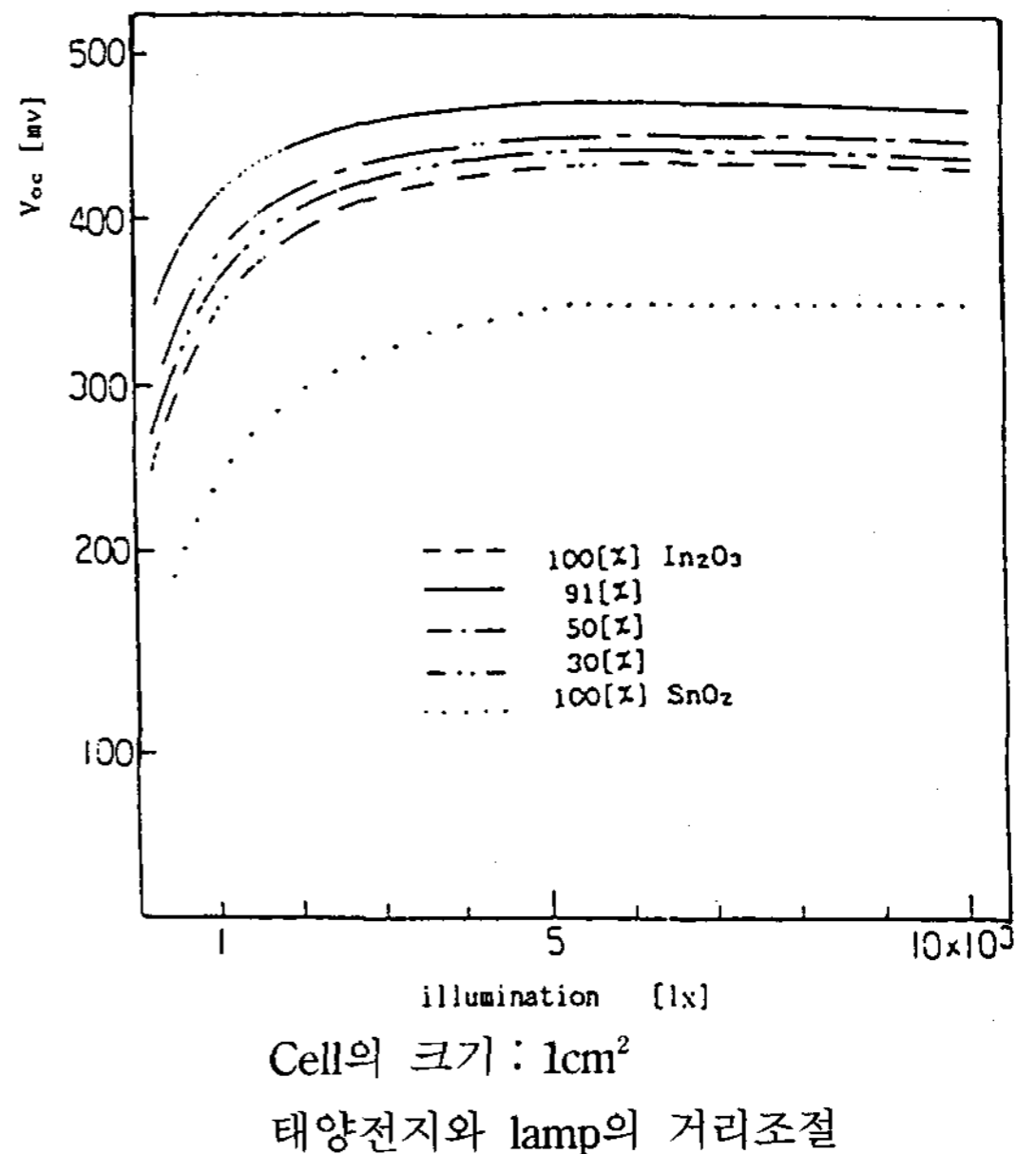


Fig. 3-6 Open circuit voltage Vs. illumination

도를 변화 시킬때의 단락전류와 개방전압의 변화를 표시하였다. 이때 lamp의 입력전압을 변화시켰을 때에는 입력전압을 일정하게 하였

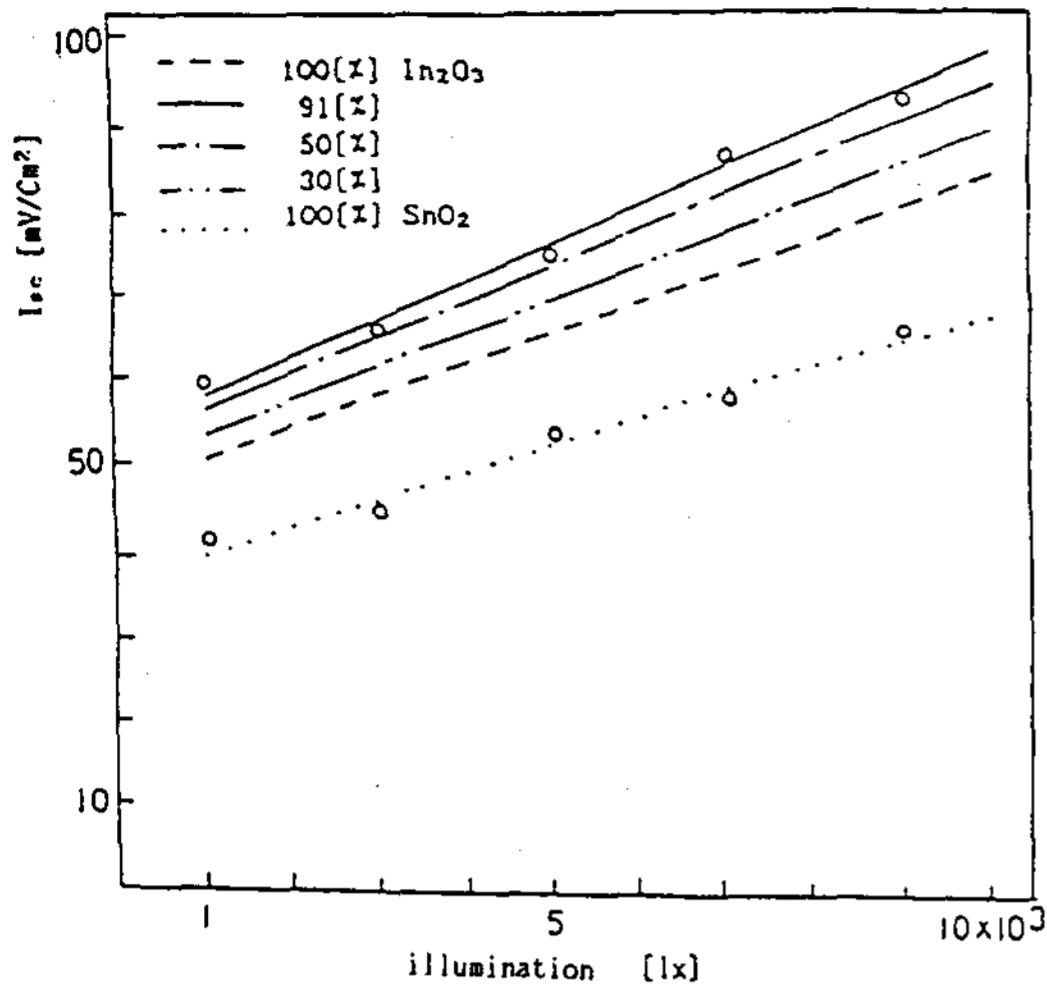


Fig. 3-7 Short circuit current Vs. illumination

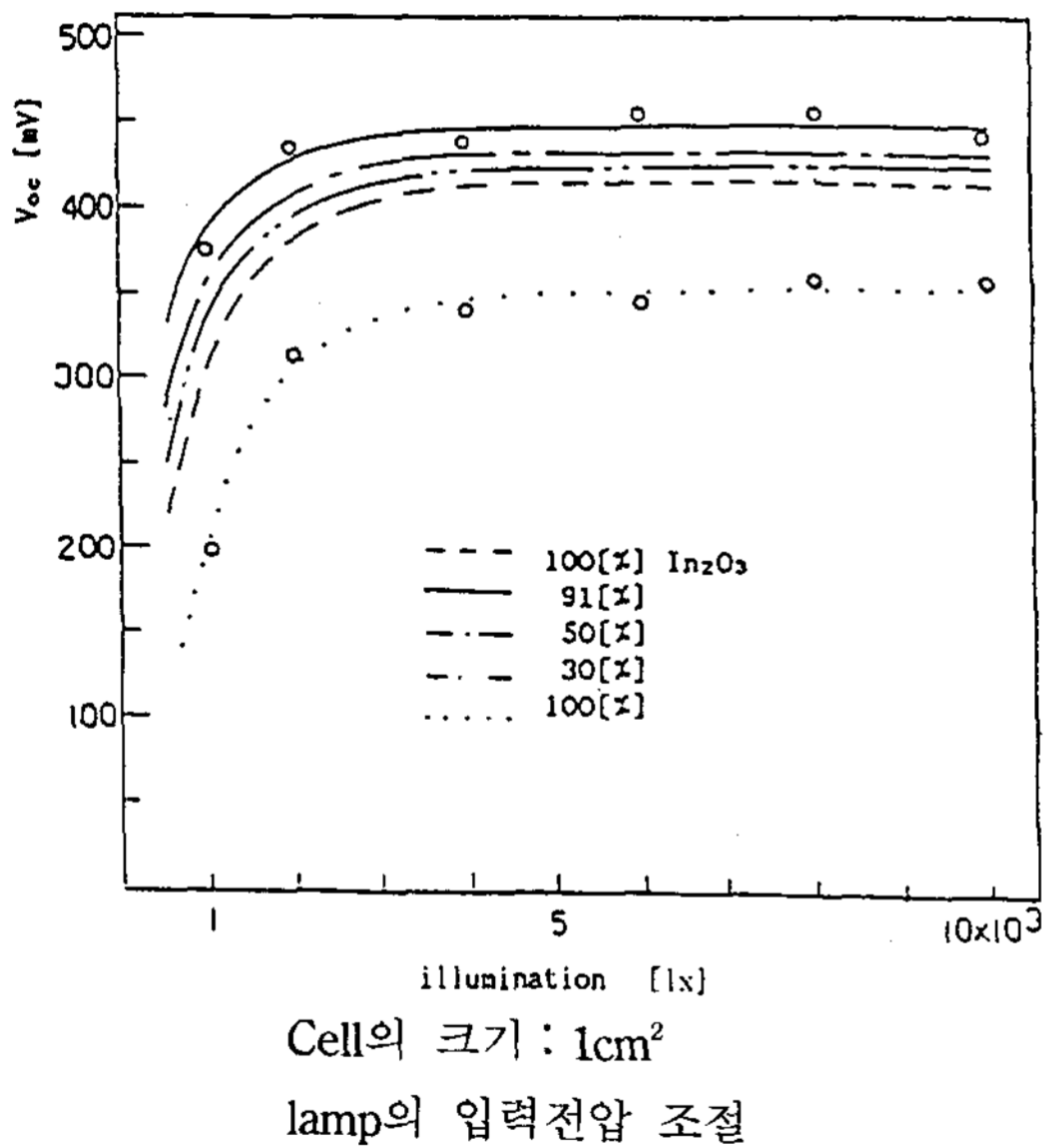


Fig. 3-8 Open circuit voltage Vs. illumination

을 때보다 같은조도 하에서 단락전류는 증가 하나 개방전압은 다소 감소함을 나타낸다. 이와같은 이유는 lamp의 입력전압을 변화시켰을 때에는 spectrum의 분포가 달라 같은조도 하에서도 에너지가 다르고 이에따른 열적 작용이

단락전류를 증가시켰으며 이 증가된 전류가 열에 의한 개방전압의 증가분을 감쇄하여 결국 개방전압이 감소 하는것으로 사료된다.

이와같이 조도에 따른 직선적으로 증가하는 단락전류를 고려할때 본 solar cell은 광도전 특성 검출기, 조도계의 sensor 등으로도 활용될 수 있다고 생각된다.

### 3-3. 하루의 시간대별 일사광 에너지와 조도에 따른 개방전압과 단락전류의 변환곡선

Fig.3-9는 오전 9시부터 오후 3시까지의 일사 에너지와 조도의 변환 곡선이다. 태양을 추적한, 즉 태양광선에 수직한 면과, 태양의 움직임과

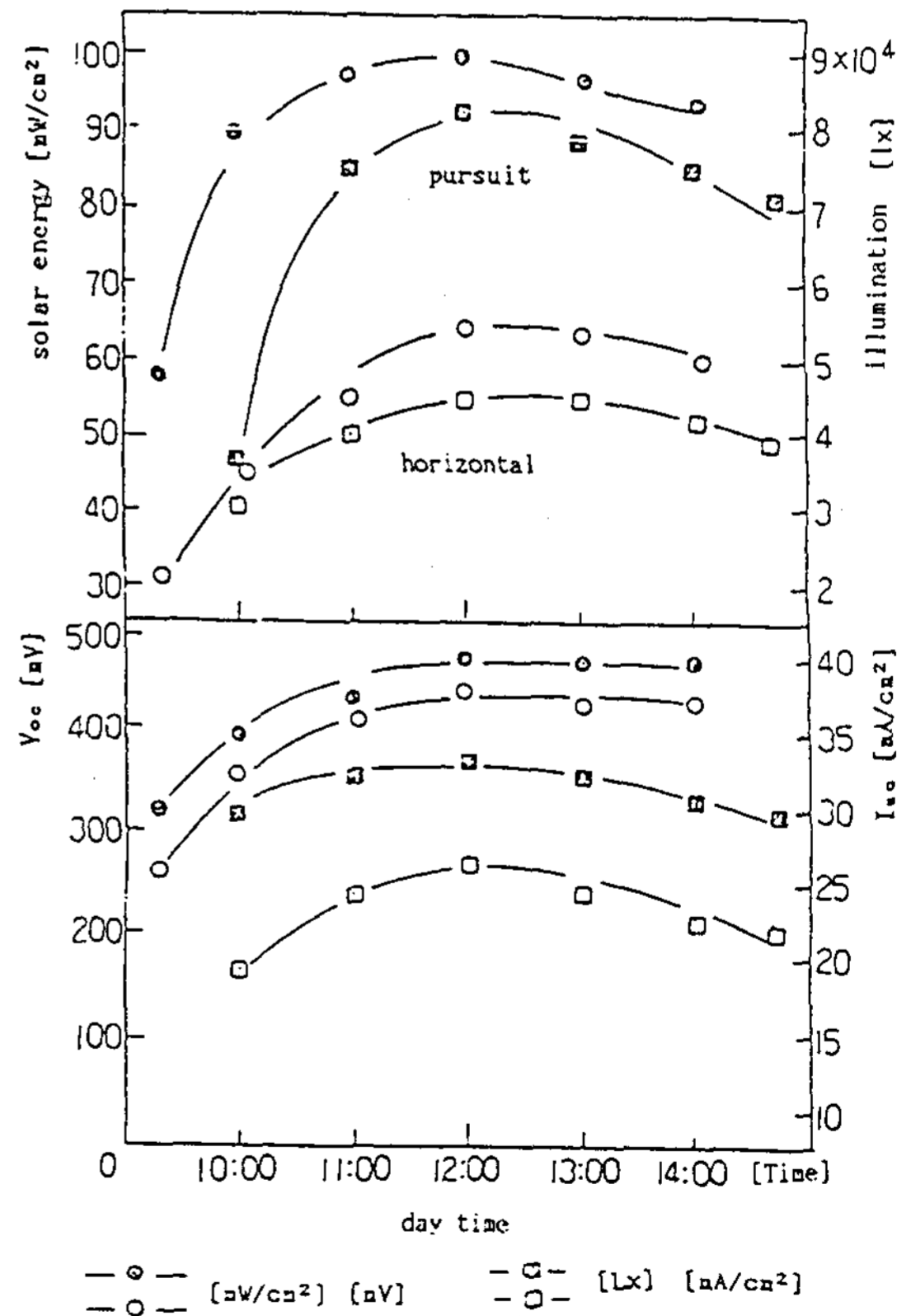


Fig. 3-9 Open circuit current and open circuit voltage Vs. solar energy and illumination

관계없이 지표면의 한 지점에서의 고정된 평면에 입사되는 에너지와 조도를 각각 따로 표시하였다.

일사에너지와 조도 공히 정오에서 최대값을 나타내었는데, 그때의 수직면 상의 일사에너지와 평면상의 일사에너지가 각각  $100 [\text{mW}/\text{cm}^2]$ ,  $64 [\text{mW}/\text{cm}^2]$ 였으며, 이때의 조도는  $83000 [\text{Lx}]$ ,  $44000 [\text{Lx}]$ 였다.

이때의 개방전압과 단락전류 또한 비례하여 최대값을 보였는데, 수직면상의 개방전압과 평면상의 개방전압이 각각  $460 [\text{mV}]$ ,  $450 [\text{mV}]$ 였으며, 단락 전류는 각각  $31 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ ,  $26 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ 이었다.

따라서 맑은날 하루중 최대 일사광 에너지는 정오 때이며, 일사에너지, 조도, 전지의 전압과 전류, 모두 오전의 증가때와는 달리 오후의 감소량은 상당히 둔화됨을 알 수 있는데, 이는 오전중 이미 지표면에 조사된 지열의 영향이라 사료된다.

### 3-4. $[(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)]$ 증착비율에 따른 V-I 특성곡선

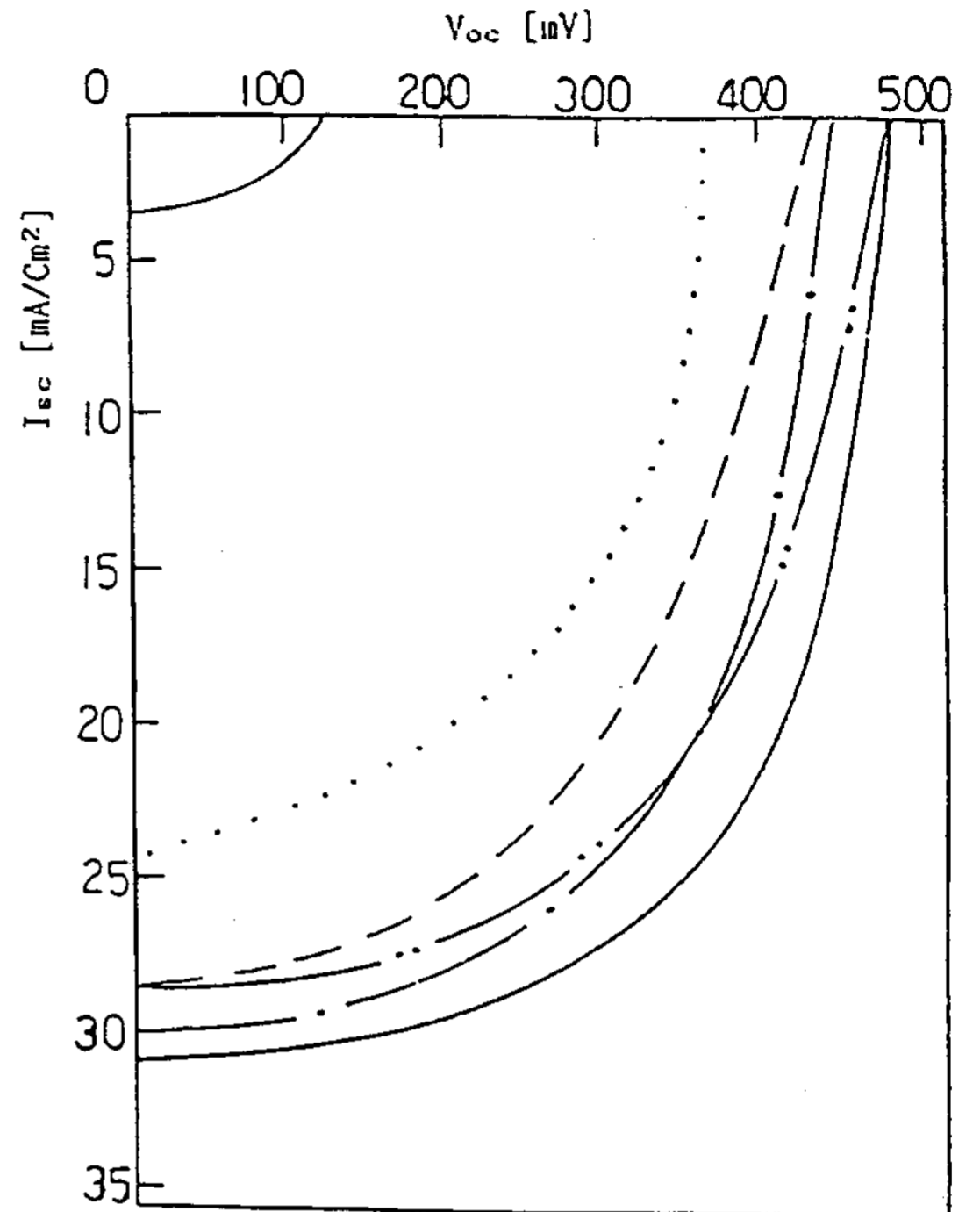
Fig. 3-10은  $[(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)]$ 의 혼합비율에 따른 V-I 특성변화를 고찰하기 위하여 열처리를  $600[^\circ\text{C}]$ 에서 15분간씩 일정하게 하였다.

단결정 혹은 다결정 반도체를 이용하는 이종접합 태양전지에서 lattice mismatch(격자결합), 내부확산, 절연층의 형성, 등이 전지의 물리적, 화학적, 특성에 관계한다.

특히 ITO와  $\text{SiO}_2$ 층 혹은 Si wafer와의 lattice mismatch로 인한 dangling bond의 영향을 관찰할 수 없다. 이와같은 dangling bond는 부전하의 전자를 trap 하게 되어 결국 재결합 center로 작용을 한다고 생각된다.[18]

또한  $\text{SnO}_2$ 가 가지고 있는 고유특성인 갈색에 가까운 증착막의 색깔로 인하여 광 투과율의 저하되는것도 한 요인이라고도 본다.

최근 ion-beam Sputering 방법으로 제작된



$\text{In}_2\text{O}_3$ 91[ % ]	$\text{In}_2\text{O}_3$ 100[ % ]
FF : 0.71 $\eta$ : 11	FF : 0.67 $\eta$ : 8.31
$\text{In}_2\text{O}_3$ 50[ % ]	$\text{Sn}_2\text{O}_2$ 100[ % ]
FF : 0.7 $\eta$ : 9.5	FF : 0.61 $\eta$ : 5.4
$\text{In}_2\text{O}_3$ 30[ % ]	
FF : 0.68 $\eta$ : 8.8	

Film thickness :  $0.9[\mu\text{m}]$   
 Annealing temp, time :  $600[^\circ\text{C}]$ , 15[ min ]  
 Solar energy :  $100[\text{mW}/\text{cm}^2]$   
 Optimal efficiency : 11[ % ],  $V_{oc}$  :  $460[\text{mV}]$   
 $I_{sc}$  :  $31[\text{mA}]$ , FF : 0.72  
 Cell의 크기 :  $1\text{cm}^2$

Fig. 3-10 V-I characteristic of  $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$  solar cells at various composition

전지들중 J.Dobou에 의하여 FF : 0.71,  $\eta$  : 12.8 %, R.L.Anderson에 의하여 FF : 0.7,  $\eta$  : 12 % 정도가 발표되고 있다.

본 실험에서는 저급 Si wafer를 사용하였으며

단순히 Junction형성에 의한 특성만을 평가한 것이다. 따라서 전극 구조의 보안과, edge처리로 직렬저항을 줄이고 병렬저항을 증가 시키며 좀더 완벽한 진공 system을 갖춘다면 효율은 12% 이상에 이를 것으로 기대된다.

### 3-5. ITO증착막의 특성

ITO는 산화물 반도체로서, 증착시 n형 반도체가 되며 band gap은 300[°K]에서 3.7[eV] 정도이고 결정구조는 Cubic 계이다.

이와같은 ITO를 Si wafer 위에 3.3[Å/sec]의 증착속도로 증착시간 15[min] 7.5[min], 90 [min],으로 증착시간을 조절한 후 전지의 광학적, 전기적 특성과 결정구조 및 표면 증착 상태를 조사 하였다.

대부분 증착된 전지의 박막 저항값은  $3 \times 10^4$ 에서  $7 \times 10^4 [\Omega cm]$  정도이며 수소 중에서 약 400[°C]의 온도로 15분간 열처리 해 줄 경우  $2 \times 10^4 [\Omega cm]$  까지 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>[19, 20]</sup>

사진 3-1에서 보는 바와같이 열처리에 따른

ITO 박막의 두께를 SEM 사진으로 나타낸 것이다.

그림 3-11에서 알수 있듯이 박막두께가 두꺼워짐에 따라 효율이 어느정도향상 됨을 알수 있는데 이와같은 이유는 사진 3-2에서와 같이

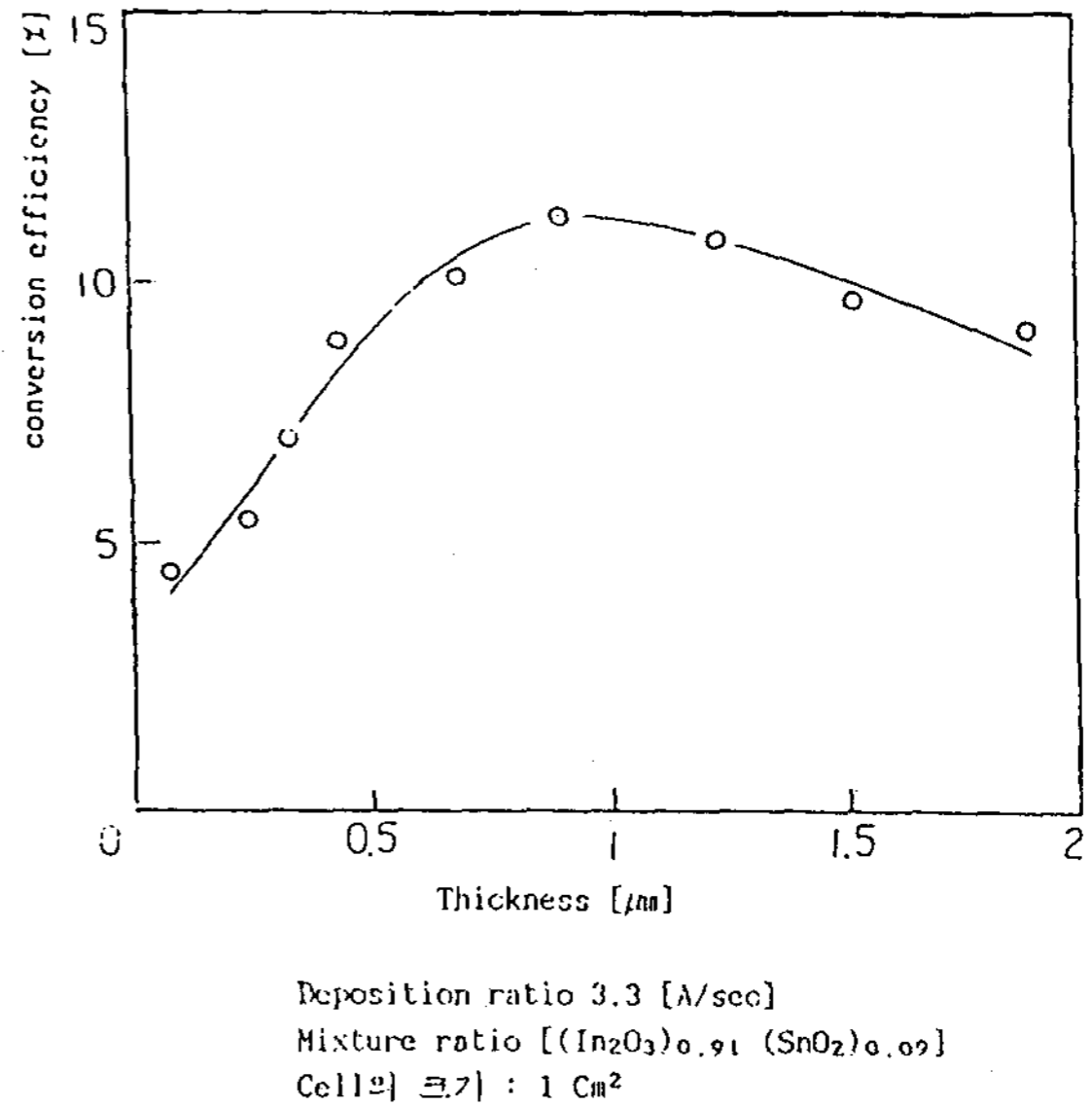
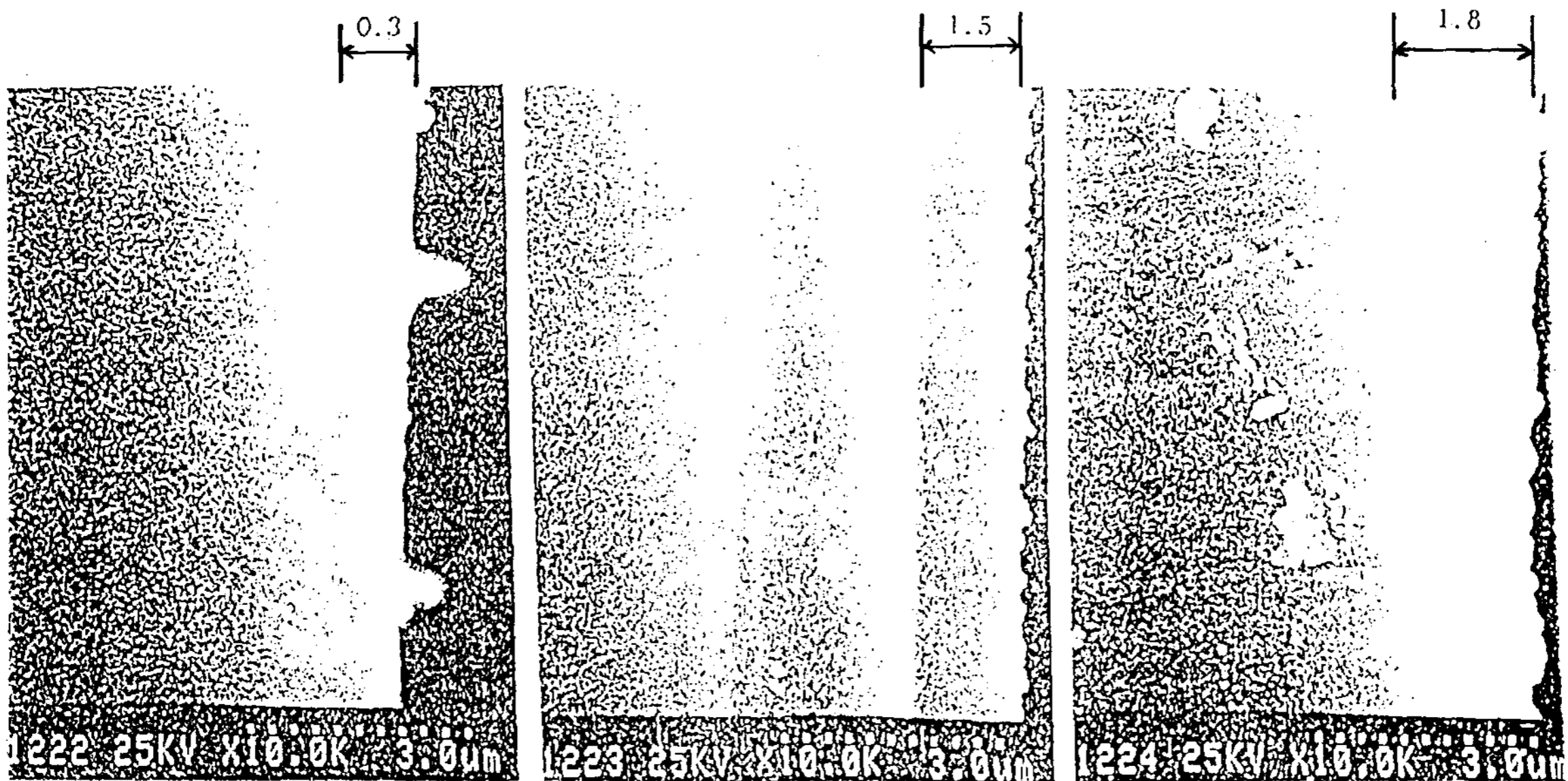


Fig. 3-11 Efficiency Vs. Thickness



(a) 3.3[A/sec], 15[min], 0.3[μm]

(b) 75[min], 1.5[μm]

(c) 90[min], 1.8[μm]

Photo. 3-1 SEM of ITO film thickness

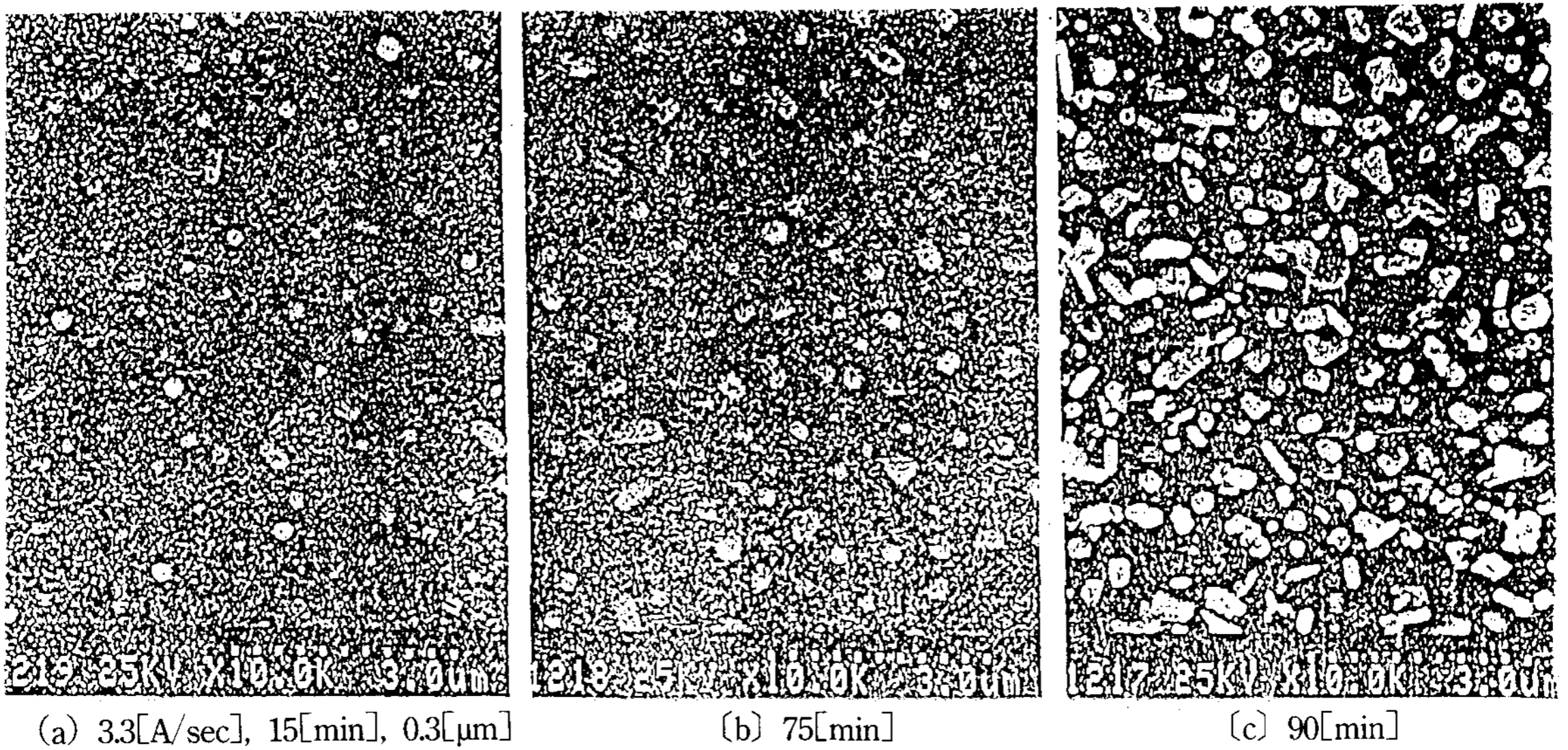


Photo. 3-2 Grain growth of ITO film surface

(a) 0.3 [μm], (b) 1.5 [μm], (c) 1.8 [μm] 등으로 박막두께가 두꺼워짐에 따라 grain이 성장하면서 grain boundary 및 grain 내의 결합밀도 감소로 인하여 박막의 저항값이 작아 지기 때문에 전지의 단락전류를 증가시키는 원인이 된다고 생각된다. 또한 전도율의 증가면에서 고려하면 grain의 성장으로 전지의 직렬저항이 감소되기 때문에 특성은 향상되나 박막두께에 대한 투과율이 감소하므로 전지특성의 향상면에서 볼때 본실험에서는 박막의 임계두께를 0.9 [μm]로 결정할 수 있다.

3-6. 단락전류의 광응답 특성

Fig.3-12는 약 80[°C]의 온도에서 cleaning 한 후 etching 처리된 p-type Si wafer 위에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 91[mole%]의 ITO를 0.9[μm]로 증착한 후 Annealing Temperature에 의존하는 단락전류의 광응답 특성을 조사 하였다.

그림에서와 같이 두께에 따른 광 응답 특성의 차이를 보이는데, 400[°C]에서 15분간 열처리 한 것은 660[nm]에서, 550[°C] 690[nm], 600 [°C] 730[nm],에서 최대값을 나타내며 점선과

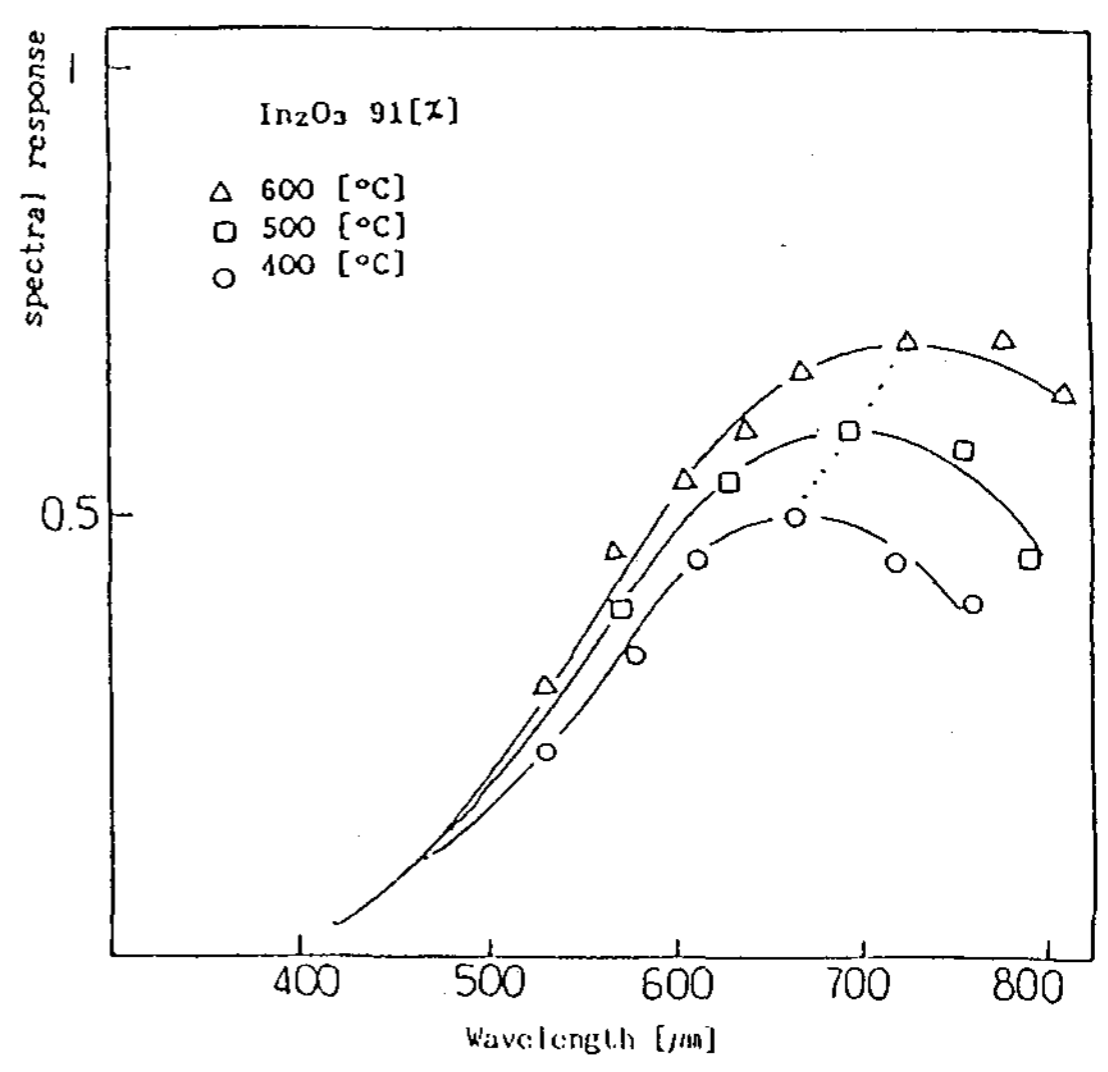


Fig. 3-12 Spectral response Vs. Wavelength

같이 장파장 영역으로 최대값이 이동됨을 알 수 있다.

특히 700[°C]에서 열처리 한 경우 단파장 영역의 광 응답이 우수함을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 ITO 층이 비교적 투명하고, 열처리에 따라 어느 적정선까지 ITO 박막의 두께 감소로 광 조사부터 접합에 도달 할때까지 입

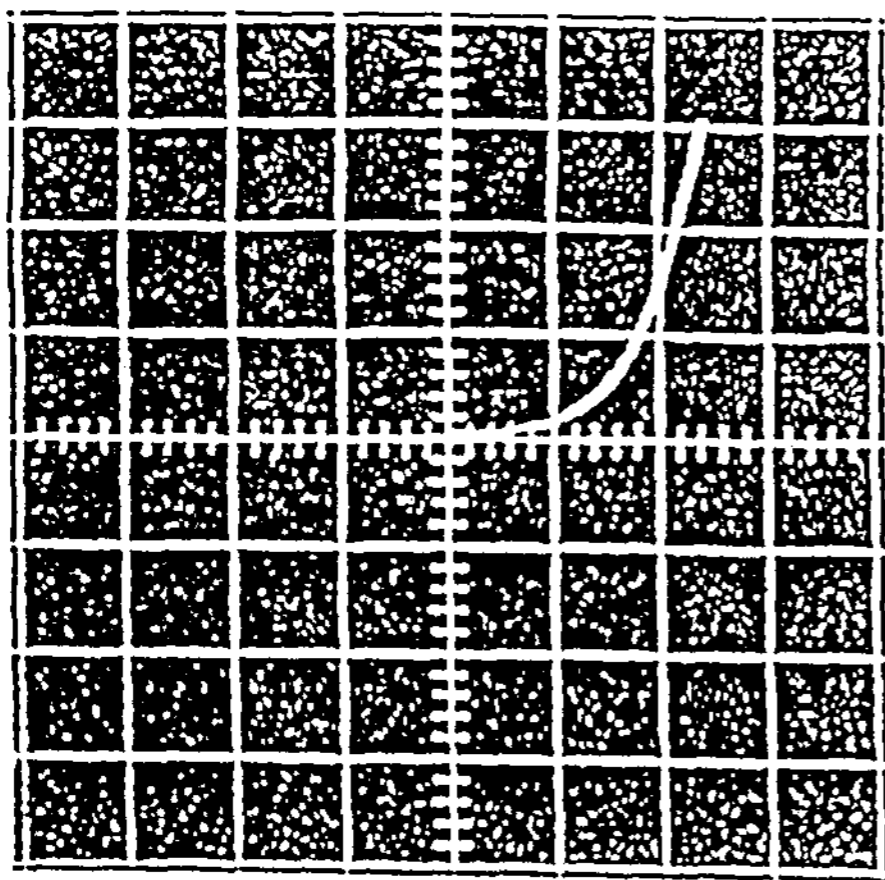
사광의 손실이 적어 carrier 발생율이 상대적으로 많아지기 때문이라 사료된다.<sup>[20]</sup>

또한 열처리온도의 증가와 함께 물질구조의 변화에도 원인이 있다 생각된다. 즉 온도의 증가와 함께 grain이 성장하고 boundary는 감소하나 동시에 박막내로 산소분자나 원자, 혹은 여러 불순물들이 열에너지를 받아 확산되어 들어가고, 결국 분순물의 증가로 적은 에너지에서 광 전류를 얻을 확률이 커지기 때문으로 사료된다.<sup>[21]</sup>

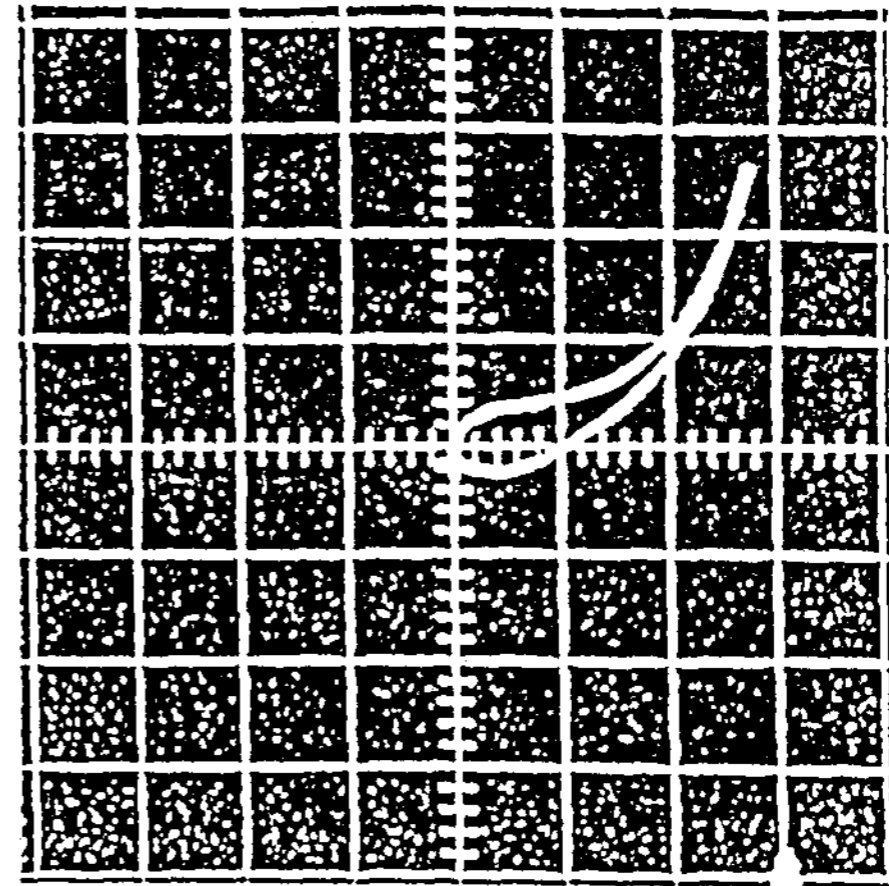
### 3-7. 암상태에서 전지의 순방향 V-I 특성 곡선

Photo. 3-3의 (a), (b), (c), (d)는 제작된 전지에 대하여 암상태에서 순방향 V-I 특성곡선을 나타낸 것이다. 측정에 사용된 계기는 반도체 소자 curve trace (M/D : SCT-5T, Japan, Kokuyo)를 사용하였는데, volt/div : 0.2 [V], current/div : 100 [ $\mu\text{m}$ ], series resistor : [K $\Omega$ ], peak range : 20 [V]로 맞추었다.

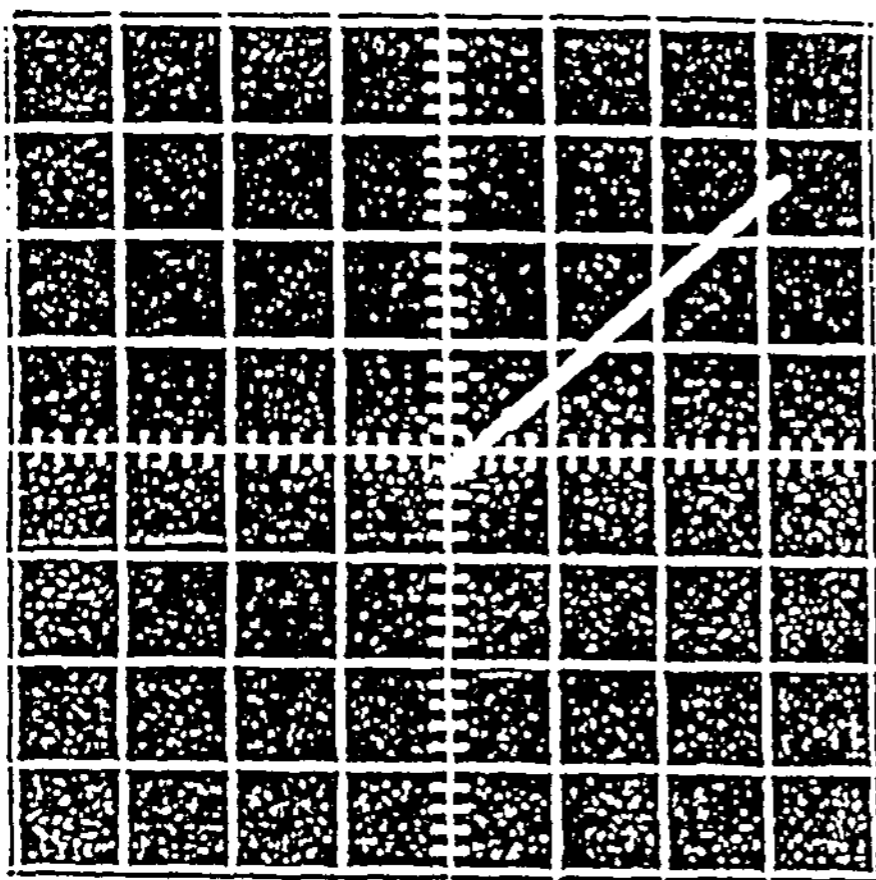
Photo.3-3에서 pn 접합이 가장 잘된 태양전



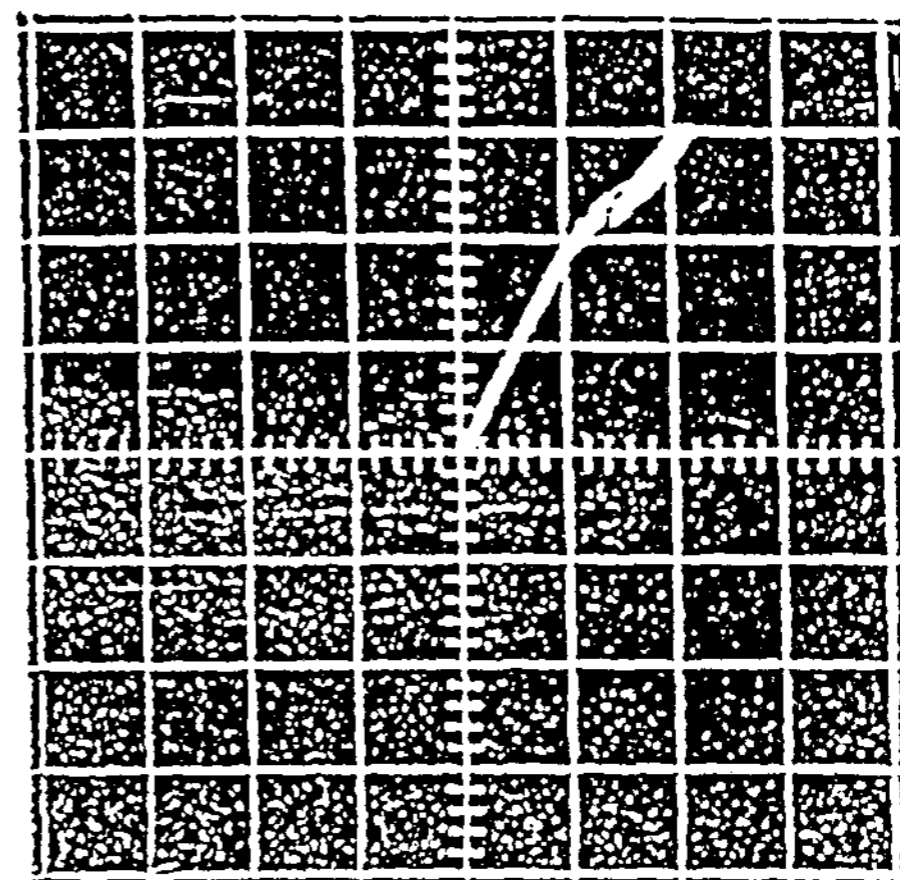
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo. 3-3 Forward dark V-I characteristic of the solar cells

지의 순방향 bias를 (a)에 나타 내었으며, (b), (c), (d)의 경우는 ITO의 증착부터 열처리에 이르기까지 초래될 수 있는 여러가지 defect에 의해 pn 접합의 불완전 형성으로 인하여 diode 특성이 잘 나타나지 않는 경우의 순방향 V-I 특성곡선을 나타낸 것이다.

(a)와 같은 이상적인 특성을 나타내는 전지의 경우, 개방전압 460[mV], 단락전류 31[mA/cm<sup>2</sup>], 충실도 0.7, 효율 11 [%]였다.

(b)의 경우는 개방전압과 단락전류가 각각 430[mV], 38[mA/cm<sup>2</sup>]였으며, 이때 히스테리시스현상이 이어나 에너지 손실이 있게 된다.

또 (c)와 (d)의 경우는 이보다 (b)와 같이 좋지않은 특성을 보이며 전압, 전류 밀도는 각각 상당히 낮은 300[mV], 22[mA/cm<sup>2</sup>] 정도였다.

### 3-8. 충실도(FF) 및 효율( $\eta$ )

Fig.3-13과 Fig.3-14는 600[°C]에서 15분간 열처리 된 증착 비율별 충실도(FF)와 효율( $\eta$ )을 나타 내었다.

Fig.3-13에서 In<sub>23</sub> 91[mole %]로 제작된 전지의 경우, 충실도 0.7의 가장 좋은 특성을 나타내었으며, SnO<sub>2</sub> 100[mole %]로 제작된 전지의 경우, 0.55의 가장 낮은 충실도를 나타내었다. Fig.3-14에서 또한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 91[mole %]로 제작한 전지의 경우가 변환효율이 11[%]의 가장좋은 특성을 나타 내었으며, SnO<sub>2</sub> 100[mole %]로 제작한 전지의 경우에는 5.3[%]의 가장낮은 효율을 나타내었다. 이와같은 충실도 FF와 효율은 개방전압과 단락전류의 값에 영향을 받는다.

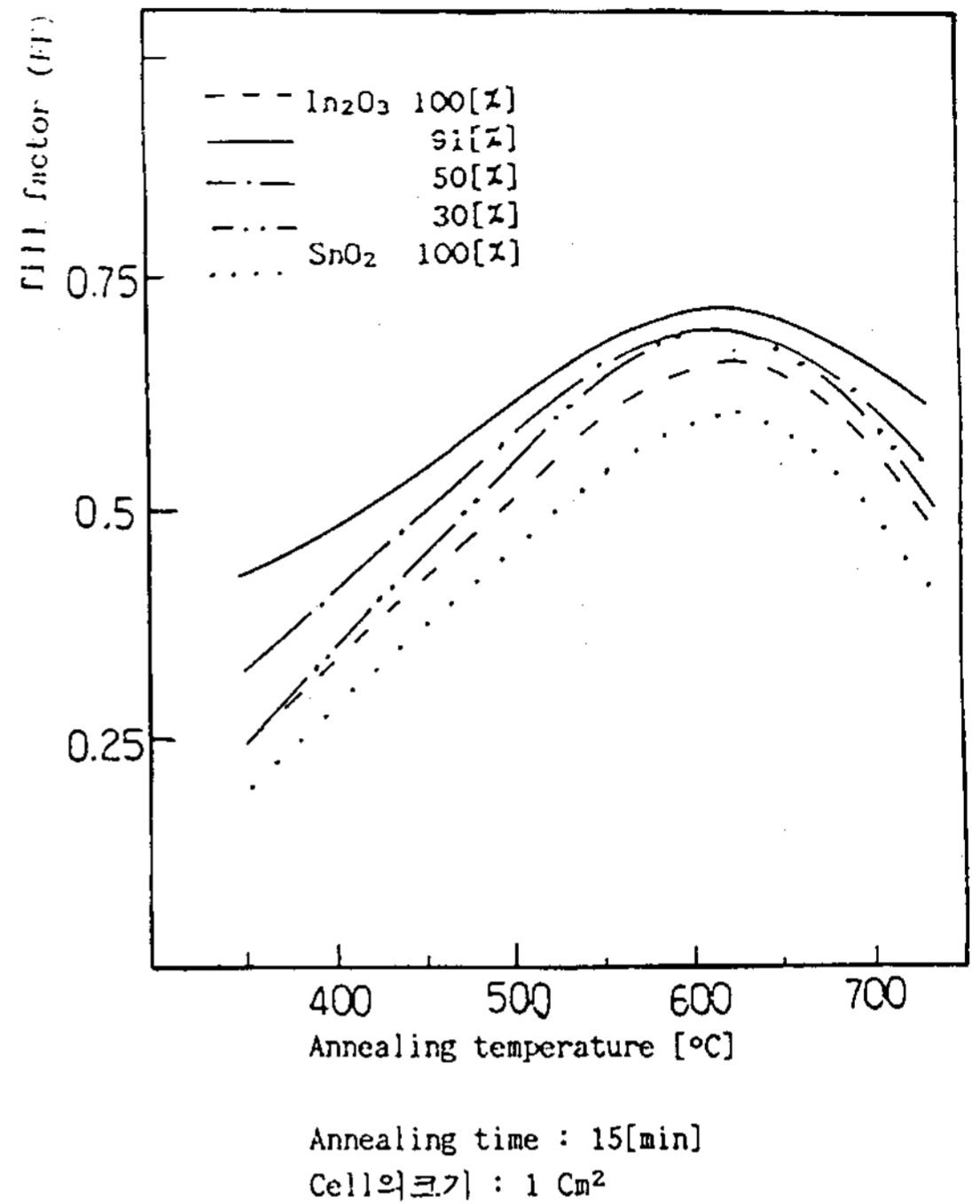


Fig. 3-13 Fill factor Vs. Annealing temperature

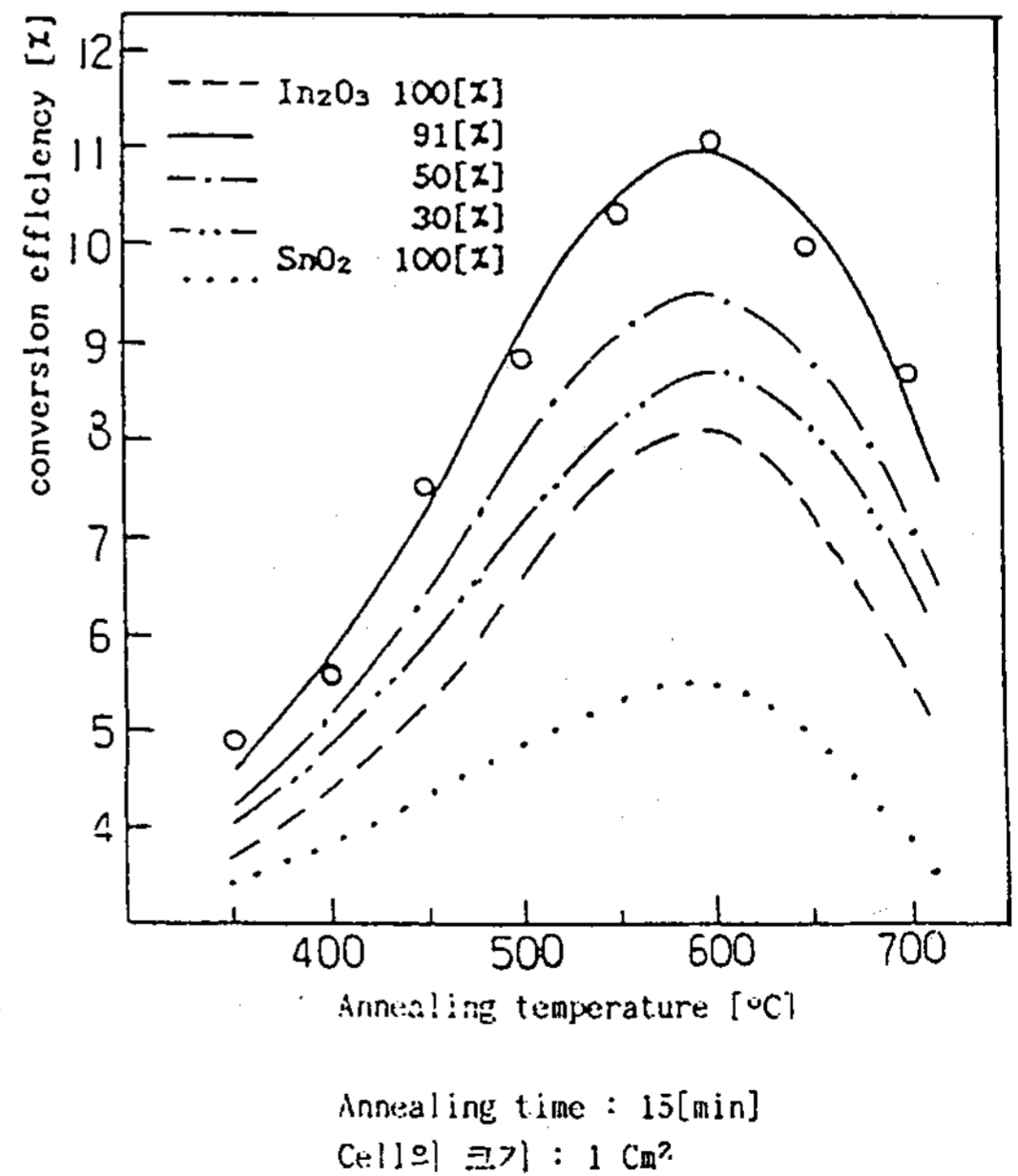


Fig. 3-14 Conversion efficiency Vs. Annealing temperature

#### 4. 결 론

$[(In_2O_3)_x(SnO_2)_{1-x}]$ 의 증착 비율로 pn 이중 접합 태양전지의 하나인 ITO/ $_{(p)}$ Si를 PVD법으로 제작하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착비율이  $[(In_2O_3)_{0.91}(SnO_2)_{0.09}]$ 일때 최적의 특성을 얻었는데

$V_{oc}=460[mV]$ ,  $I_{sc}=31[ mA]$ ,  $FF=0.7$ ,  $n=11$  [%]의 solar cell을 제작 하였으며 이때의 열처리 조건은  $600[^\circ C]$ 에서 15분 이었다.

2. ITO 박막의 두께 증가에 따른 sheet 저항의 감소와 광 투과율의 감소가 적정선을 이루는 최적의 두께는  $0.9[\mu m]$ 임을 알 수 있었다.

3. ITO 박막은 약  $730[nm]$ ,의 파장에서 최고의 분광응답을 나타내었으며 열처리시간이 길어짐에 따라 장파장 영역으로 이동함을 알 수 있었다.

4. 제작된 전지의 열처리 온도와 시간에 따른 효율은  $600[^\circ C]$ 와 15분을 임계값으로 다시 감소함을 알 수 있었다.

5. ITO 박막을 X 선 회절현상과 SEM으로 조사한 결과를 특정방향의 결정성장을 확인할 수 있었는데, 열처리전의 다결정 상태에서 열처리 온도의 상승과 함께 Si wafer의 단결정 pattern에 따르다  $600[^\circ C]$ 를 임계로 다시 다결정으로 변해감을 알 수 있었다.

이상과 같이 PVD법으로 제작한 ITO/ $_{(p)}$ Si 태양전지는 $[(In_2O_3)_x(SnO_2)_{1-x}]$ 의 증착율 및 열처리에 의해 표면층의 전도율과 투과율을 향상 시킴으로서 최적의 변환효율을 얻었다.

그러나 정교한 mask의 사용, 열압착 (Thermal Compression)법과 초음파 마찰을 이용한 리드선의 접착방법 개선과 edge 처리, 그리고 보다 정확된 실험실 내에서라면 보다높은 효율을 얻을 수 있으리라 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T.Feng,A.K.Ghosh & C.Fishman., Appl, phys, Lett., p34, 198,(1979)
- [2] T.Feng,A.K.Ghosh.Appl, phys, Lett.p35,266,(1979)
- [3] J.B.Dubow, D.E.Burk & J.R.Sites.,Appl,phys, Lett., p29,494,(1976)
- [4] Hisao Kato외 1Japan, J.Appl, Phys. Vd15, P 1819-1820 (1976)
- [5] Stephen Franz, Vd6, No2, P101-123
- [6] T.R.Nash외 1, IEEE, Trans, Ed24, No4. P468-472, April(1977)
- [7] A.K.Ghosh외 1J.Appl,phys. 49(6).P 3490-3498. June(1978)
- [8] R.P.Howson 외2. "Thin solid film" P 273-308 90(1982)
- [9] J.Shewchun 외5J.Appl, phys. 50(4). April(1979)
- [10] A.K.Ghosh외1J.Appl,phys. 49(6). p3490-3498 June (1978)
- [11] Tom Feng외2. J.Appl, phys. 50(12) P8070-8074 (1979).
- [12] N.Croitoru외2. J,Appl,phys. 57(1) P102-104 January(1985).
- [13] Amalk.Ghosh.CharlesFishman & Tom Feng. J, Appl,phys. 50(5).P3454-3457 May (1979)
- [14] N.S.Chang & J.R.Sites,J,Appl,phys, 49(9). P4833-4837. September (1978)
- [15] J.F.Wager외1 J,Appl, phys., 50(6). June (1979)
- [16] J.Shewchun외5. J,Appl, phys. 50(4). P2832-2837 (1979)
- [17] B.L.Sharma and R.K.Purohit "semiconductor heterojunction" P169-170
- [18] Stephen J.Fonash. "Solar cell device physics" p241-244.(1979)
- [19] A.W.Spakowski, IEEE, Trans, ED-14.No1. P18-21, Jan (1967)



- [20] H.Paul Maruska, 10m teng의 2.proc., 15th, IEEE, Photovoltaic specialist conf., p1412-1417(1981)
- [21] 隆男, 天野裕治, 大本修, 電子通信学会誌, 8215, Vol.J65-c, No.5, pp.344-351.
- [22] L. I. MAISSEL, "Hand book of Thin Film Technology" p.1-85, 1-91.
- [23] Kasturi L. Chopra, "Thin Film Phenomena" p.137-244.
- [24] 薄膜工学ハンドブック p.66-93, 130-133.
- [25] Physics of Thin Films, p.96-116.
- [26] 日本電気学会, "電子材料工学" p.147-157, 3月(1982)
- [27] 黒田司, "表面電子物性" p.177-206.
- [28] 日刊工業新聞社, 10月(1989)

flow velocity and at the same flow velocity with decreasing the porosity(decreasing the particle diameter), In Particular, the experimental equation for the pressure drop was derived using the particle diameter, matrix diameter and matrix thickness. The experimental data were correlated well(mean deviation  $\pm 15\%$ ) with the present empirical dimensionless equation.

## Thermal Performance Analysis and Optimization of Passive Solar System

**Won-Keun Lee**

*Korea Advanced Institute of Science & Technology*

### ABSTRACT

A numerical study on the Trombe wall system, a kind of passive solar systems, has been performed. The system is modelled as the 2-dimensional steady laminar flow with the natural convection. The PHOENICS code was employed to analyse the performance variation due to the change in the geometrical factor. The mass flow rate and the maximum temperature are changed by the variations in the width of the vents, the width between the window and the wall, and the location of the vents. And there exists the optimal condition to maximize the utilization factor. Further precise analysis has been performed to show the optimal geometry with regard to the above three factors.

### A study on the oxide semiconductor

[  $(\text{In}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SnO}_2)_{1-x}$  ]<sub>(n)</sub>/Silicon<sub>(p)</sub> solar cells fabricated by two source evaporation

**Choon-Saing Jhoon**

**Yong-Woon Kim\***

**Eung-Choon Lim\*\***

*Inha University*

*Graduate School, Inha University\**

*Graduate School, Inha University\*\**

### ABSTRACT

The solar cells of ITO<sub>(n)</sub>/Si<sub>(p)</sub>, which are ITO thin films deposited and heated on Si wafer 190(°C), were fabricated by two source vacuum deposition method, and their electrical properties were investigated. Its maximum output is obtained when the composition of the thin film consist of indium oxide 91(mole %) and tin oxide 9(mole %).

The cell characteristics can be improved by annealing but are deteriorated at temperature above 600(°C) for longer than 15(min).

Also, we investigated the spectral response with short circuit current of the cells and found that

the increasing of the annealing caused the peak shifted to the long wavelength region.

And by experiment of the X-ray diffraction, it is shown to grow the grains of the thin film with increasment of annealing temperature.

The test results from the  $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$  solar cell are as follows.

short circuit current :  $I_{sc}=31$  (mA/cm<sup>2</sup>)

open circuit voltage :  $V_{oc}=460$ (mV)

fill factor :  $FF=0.71$

conversion efficiency :  $\eta =11$ (%). under the solar energy illumination of  $100$ (mW/cm<sup>2</sup>).

## **A Study on the Apporprate Role of Solar Energy Considering Unstability of Depletable Energy Market.**

**Choi, Ki-ryun**

*New Energy Development Center*

### **ABSTRACT**

To assure the appropriate role of solar energy in the future energy mix scenarios, considering the inevitable volatile and unstable energy market, it is urgent to introduce the "Soft Energy Path" concept.

In Korean energy situation, the "Soft Energy Path" concept of solar energy has to be assured by the optimum technology mix of appropriate scale and quality for their individual tasks, especially in the industrial sector.

So, the solar society is requested to establish an conceptional innovation regarding the merits of soft energy path and of ultimate potential of solar energy.