

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 19, No. 1, 1999

ZnO/n-Si 저가 박막태양전지의 특성연구

백두고, 조성민

성균관대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Characteristics of ZnO/n-Si Low Cost Solar Cells

D. G. Baik, S. M. Cho

Dept. of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

ABSTRACT

ZnO/n-Si junctions were fabricated by spin coating with ZnO precursor produced by the sol-gel process. In order to increase the electrical conductivity of ZnO films, the films were *n*-doped with Al impurity and subsequently annealed at about 450°C under reducing environments. The ohmic contacts between *n*-Si and Al for a bottom electrode were successfully fabricated by doping the rear surface of Si substrate with phosphorous atoms. The front surface of the substrate was also doped with phosphorous atoms for improving the efficiency of the solar cells. Consequently, conversion efficiencies ranging up to about 5.3% were obtained. These efficiencies were found to decrease slowly with time because of the oxide films formed at the ZnO/Si interface upon oxygen penetration through the porous ZnO. Oxygen barrier layers could be necessary in order to prevent the reduction of conversion efficiencies.

1. 서 론

단결정 Si를 이용한 *p-n*접합 태양전지는 최근 약 20%를 상회하는 광 변환효율을 보이고 있으나 이러한 높은 효율의 태양전지를 구성하기 위해서는 복잡한 구조를 형성해야 하기 때문에 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 광 변환효율은 조금 낮더라도 가격을 낮출 수 있는 저가 태양전지로서 반도체-절연체-반도체(SIS) 구조의 태양전지나 혹은 금속-절연체-반도체(MIS) 태양전지가 하나의 대안으로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 SIS 태양전지 중에서 ITO/n-Si 태양전지는 그 효율이 약 15% 정도로 높아서 실제적인 활용도 기대되고 있다.

ITO(Indium Tin Oxide)와 같은 투명전도성 박막으로서 활용이 기대되고 있는 ZnO 박막은 hexagonal wurtzite 구조($c=5.2069\text{ \AA}$, $a=3.2495\text{ \AA}$)를 가지며 실온에서 직접대역(direct band) 금지대폭(forbidden bandgap)이 3.3 eV를 갖는 II-VI족의 화합물반도체로서 가시광 영역에서 90% 이상의 광 투과율을 보이며 특정한 조건의 열처리 후에 높은 전기전도도를 보이기 때문에 전계 발광소자나 태양전지 등과 같은 광전자 소자의 재료로서 그 효용 가치가 높은 것으로 평가되고 있다.¹⁾⁻³⁾ 또한 ITO의 원료인 indium이 매장량이 작아 매우 고가인데 반해 ZnO의 원료는 저가라는 장점이 있기 때문에 저가 태양전지의 소재로서 적절하다고 할 수 있다.

이 ZnO 박막은 스퍼터링법(sputtering)^{4),5)}, 화학기상증착법(CVD)⁶⁾, 전자빔 혹은 레이저를 이용한 증착법(ion-beam reactive deposition, pulsed-laser deposition)^{7),8)}, 분무열분해법(spray pyrolysis)⁹⁾, 솔젤법(sol-gel process)¹⁰⁾ 등 여러 가지 방법을 사용하여 합성될 수 있다. 본 연구에서는 제조공정이 간단하고 장치비가 적은 솔젤법을 사용하여 투명전도성 ZnO 박막을 제조하고 이를 사용하여 저가의 박막태양전지를 제작해 보

고자 하였다. ZnO/n-Si 태양전지의 효율을 높이기 위해서 ZnO 박막의 전기전도도의 개선, 각각의 계면에서의 특성 등에 관해 조사가 이루어졌으며 태양전지의 광 변환효율에 영향을 미치는 인자 등이 종합적으로 검토되었다.

2. 실험

ZnO 전구체 용액을 제조하기 위해 anhydrous ethanol에 zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 용해시킨 후, *n*형 도핑(doping)을 위해 aluminium chloride (AlCl_3)를 5 wt% 정도 첨가하였다. 이 용액에 lactic acid를 적당량 첨가함으로써 sol 입자들이 서로 응집되는 것을 방지하였고 교반식 반응기에서 80°C의 온도로 10 시간 정도 반응을 진행시켰다. 이 반응을 종결시킨 후 얻어진 용액은 3일 정도 숙성시키고 spin coating을 위해 적절한 점도로 하여 사용하였다.

하부전극인 Al과 *n*-Si wafer (1~5 $\Omega \cdot \text{cm}$) 사이에 ohmic 접합이 이루어지도록 하기 위하여 준비된 *n*-Si wafer의 하부에 PSG(phosphosilicate glass)를 coating하여 열처리함으로써 확산에 의해 phosphorous를 도핑하였다.^{11),12)} 이러한 방법을 통해 Si 기판의 뒷면에 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 phosphorous를 도핑하였으며 기판과 하부전극 사이의 접촉저항을 최소화하였다. Phosphorous 도핑을 위해 사용한 PSG 전구체는 sol-gel 법을 통해 직접 제조하였으며 이때 첨가하는 phosphorous의 양을 조절하여 도핑농도를 변화시킬 수 있도록 하였다.¹³⁾ 제조된 PSG 전구체는 1~3일 숙성시킨 후, *n*-Si 기판에 spin coating하여 hot plate 위에서 150°C에서 10분간 1차 저온 열처리를 수행하였으며 1000°C의 온도에서 약 2 시간 동안 2차 열처리하였다. Phosphorous 도핑이 끝난 후 PSG 층은 $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ 수용액을 사용하여 제거하였다. Si 기판 표면의 phosphorous

도핑을 위해서도 같은 공정이 수행되었다.

Si wafer의 전면에 ZnO 박막을 spin coating 하기 전에 Si 표면과 ZnO 계면 사이의 계면상태 (interface states)들을 제거하기 위한 passivation 층으로서 Si 표면에 얇은 열산화막 (5~10 Å) SiO₂ passivation 층을 형성하였다.^{14),15)} 형성된 ZnO 박막을 산소분위기(450°C, 1hr)와 수소 분위기(420°C, 1hr)에서 연속적으로 열처리하여 약 $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 비저항을 가지도록 하였다. 몇 가지의 시료는 ZnO 박막과 측정 probe와의 접촉 저항을 최소화하기 위하여 Au를 열 증착 하여 표면전극을 형성하였다.

제작한 ZnO/n-Si 태양전지의 광 변환효율은 본 실험실에서 직접 제작한 AM1 100 mW/cm² solar simulator를 이용하여 측정하였다. Solar simulator에는 halogen lamp, potentiostat, potential sweeper, 및 가변저항기를 부착하여 전류-전압곡선을 얻었으며 이로부터 태양전지의 광 변환효율을 측정하였다. 박막의 비저항과 두께는 각각 four point probe와 α -step으로 측정하였다. ZnO의 구조적, 광학적 성질은 FT-IR, XRD(CuK α , $\lambda=1.5404\text{\AA}$), UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ohmic contact의 형성 및 기판 표면의 n형 도핑

Al/p-Si 계면의 ohmic 접합은 Al이 자체로 p형 불순물이기 때문에 쉽게 얻어질 수 있지만 Al/n-Si의 ohmic 접합은 Si 표면에 n형 불순물을 고농도로 도핑하거나 혹은 Si의 전자 affinity와 금속의 일함수(work function)의 차이가 적은 금속, 즉 Si과의 Schottky장벽 높이가 적은 금속을 선택해 사용할 필요가 있다.^{11),16),17)} N형 III-V 족 화합물반도체와 ohmic 접합을 이루는 금속으

로 In이나 Sn 등이 보고되어 있으나 이러한 금속들은 Si과 같은 IV족 반도체의 공정에 거의 활용되지 않기 때문에 본 연구에서는 n형 불순물인 phosphorous를 Si의 표면에 고농도로 확산 도핑하여 ohmic 접합을 이루고자 하였다.⁹⁾ Fig. 1에는 PSG를 사용하여 phosphorous를 약 10^{20}cm^{-3} 정도의 농도로 도핑한 경우와 도핑하지 않은 경우에 대한 Al/n-Si 계면의 전류-전압 곡선을 도시하였다. 그림을 통해 알 수 있듯이 도핑되지 않은 경우는 전형적인 Schottky 접합특성을 보였으며 phosphorous 도핑에 의해 ohmic 접합이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

ZnO 박막과 접합을 이루는 n-Si 표면의 도핑의 영향을 조사하기 위하여 Si 기판의 표면도 마찬가지로 PSG를 사용하여 phosphorous를 도핑하였다. Si 기판의 표면에 phosphorous를 도핑하기 위해서 사용한 PSG는 열처리 온도에 따라 도핑된 표면저항이 큰 차이를 보였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 열처리 온도가 약 930°C 정도까지는 표면저항이 계속 감소하여 최소값을 나타내며 그 이상의 온도에서는 표면저항이 다시 상승

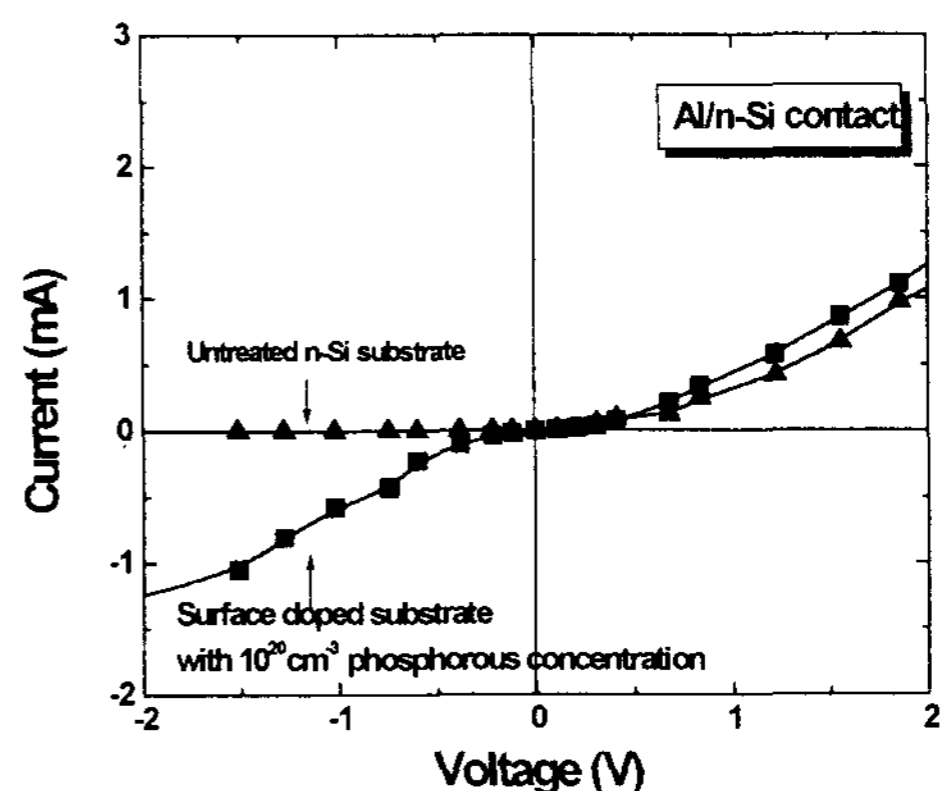


Fig. 1. I-V characteristics of Al/n-Si back contact, showing a change from Schottky to ohmic characteristics after surface doping with the phosphorous atoms.

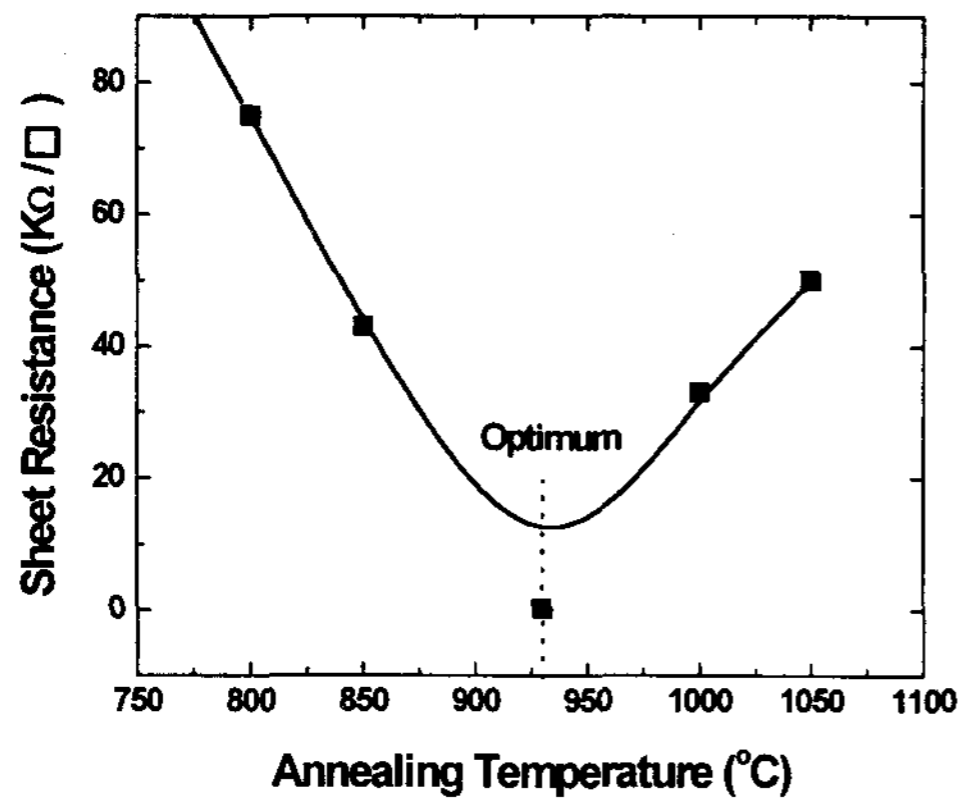


Fig. 2. Sheet resistivity as a function of the annealing temperature, showing an optimal annealing temperature, surface doped substrate with 10^{20}cm^{-3} phosphorus concentration.

하는 결과를 얻었다. 이는 930°C 이하의 온도에서 도핑된 phosphorous가 활성화되어 저항의 감소로 나타나기 때문이며 그 이상의 온도에서는 도핑된 phosphorous의 확산속도가 매우 커지면서 표면 부근에서의 도핑농도가 오히려 감소하기 때문인 것으로 보인다. 이러한 최적의 열처리 온도는 도핑농도에 따라 달라지며 도핑의 농도가 높아질수록 더욱 높은 열처리 온도가 필요하다. ZnO/n-Si 태양전지의 제작시 10^{20}cm^{-3} 농도의 phosphorous를 도핑할 경우 열처리 온도는 930°C 로 하였으며 열처리 시간은 2 시간으로 하였다. Phosphorous 도핑농도를 그 이상으로 증가시켰을 경우에도 계면의 전기적 특성의 증가가 그리 크게 나타나지 않았으며 오히려 PSG 전구체 용액의 안정성이 저하되기 때문에 phosphorous의 도핑농도는 10^{20}cm^{-3} 이상으로 증가시키지 않았다.

3.2 ZnO 박막의 성장

Sol-gel 법을 통해 얻은 ZnO 박막은 일반적으로 사용되고 있는 ITO와 유사한 특성을 가지는

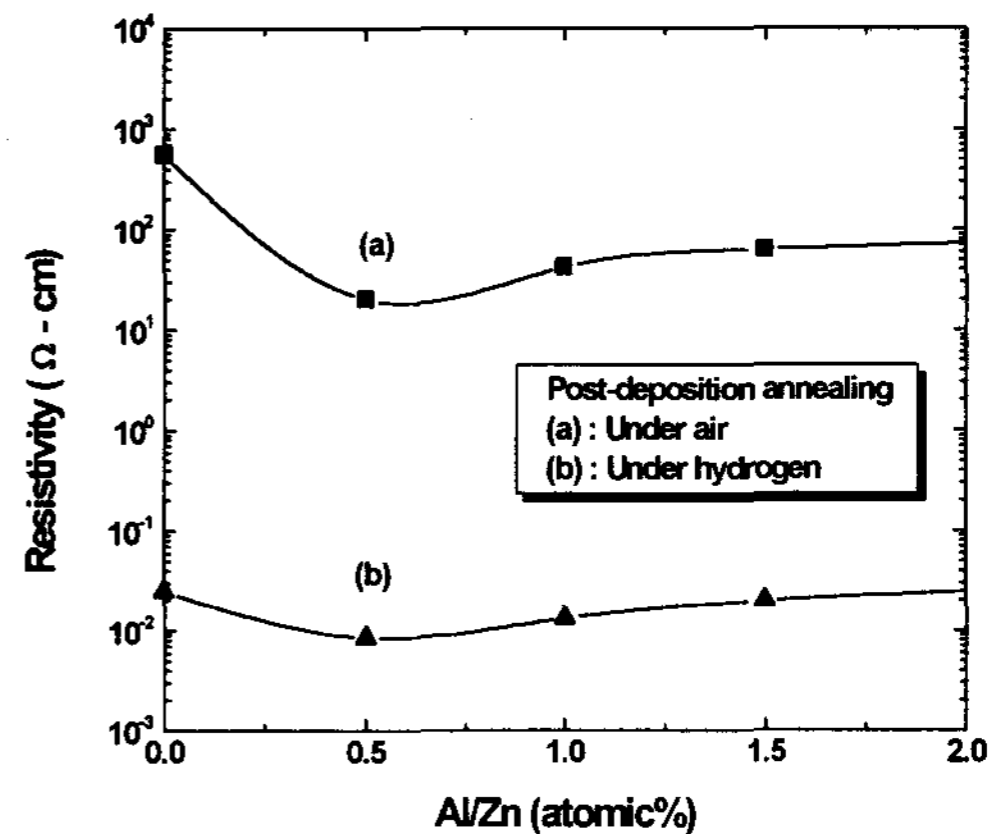


Fig. 3. Resistivity dependence of aluminum concentration for the ZnO film annealed under different environment

우수한 투명전도성 물질로서 열처리나 혹은 불순물의 도핑에 의해 전기적 특성이 달라진다. ZnO 박막은 산소 분위기 하에서 열처리를 하는 경우 전기적으로 부도체로서 압전성을 가진다.^{9),10),18)~20)} 그러나 환원분위기에서 열처리를 하는 경우에는 표면이나 기공 혹은 grain boundary에서 산소의 결핍이 일어나고 이에 따라 표면에서의 n형 전기전도도가 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다. N형 불순물인 Al을 첨가하는 경우에도 전기전도도가 증가하는 것으로 나타났으며 이러한 전기전도도는 불순물인 Al이 ZnO 내에 0.5 at.% 첨가하였을 경우 최소값인 $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 보였으며 그 이상의 첨가는 전기전도도에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.¹⁰⁾ 이러한 이유는 ZnO 내에 Al의 용해도가 그리 크지 않기 때문에 과도한 양의 Al의 첨가는 Al의 응집으로 인해 오히려 전기전도도를 낮추는 결과를 나타내는 것으로 보인다. 열처리 온도와 Al 도핑농도에 따른 ZnO 박막의 전기전도도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

ZnO 박막의 가시광 투과율은 매우 높아 90% 이상으로 나타났으며 Al이 도핑된 경우에도 투과

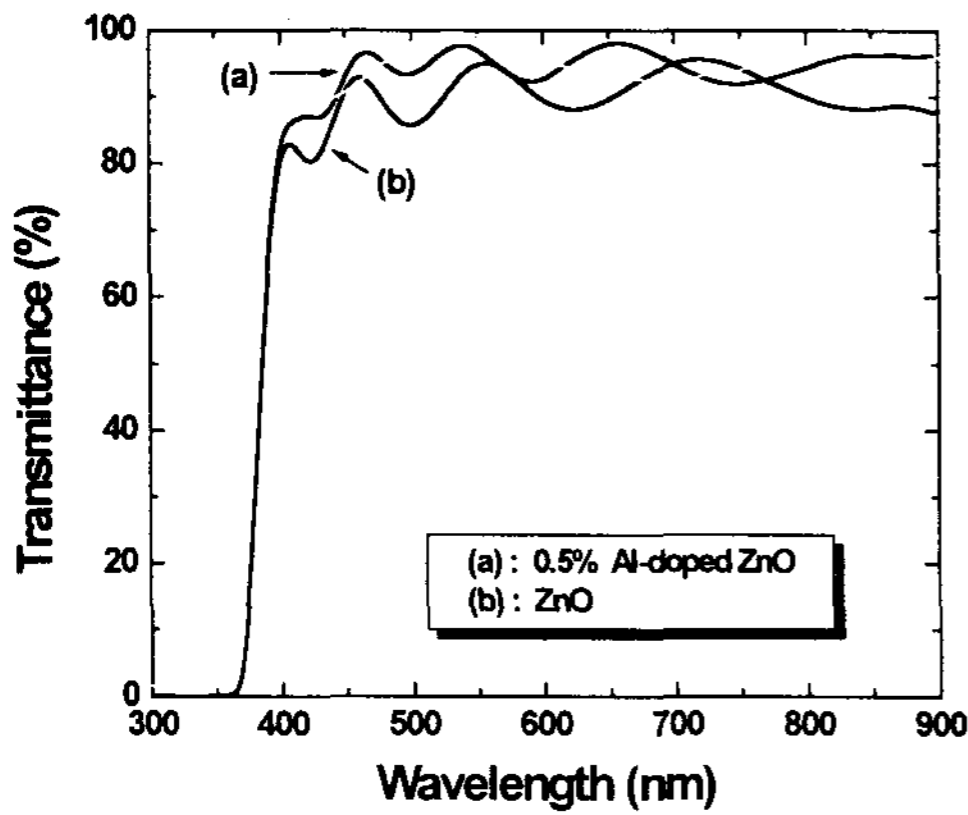


Fig. 4. The optical transmittance for the Al-doped ZnO films.

율은 거의 변하지 않는 것으로 나타났다.(Fig. 4) 이러한 전기전도도와 가시광 투과율은 ITO 박막 ($5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 투과율 90% 이상)과 거의 유사한 결과이다. ITO 박막에 비해 ZnO 박막이 저가의 원료를 사용하기 때문에 유리한 점이 있기는 하지만, ITO 박막이 그 구조가 치밀하여 산소의 투과가 매우 적은 대신 투명전도성 ZnO 박막은 상대적으로 기공이 많은 구조를 가지기 때문에 산소의 투과가 크다는 단점 또한 가지고 있다.

3.3 ZnO/n-Si junction 태양전지의 광변환효율

N형 Si 기판 위에 sol-gel 법으로 합성된 ZnO 박막을 spin coating하여 ZnO/n-Si 태양전지를 제작하였다. N형 불순물인 Al을 0.5 at.% 도핑한 ZnO 박막은 환원분위기에서의 열처리 후 전기전도성을 보였으며 표면저항은 약 $100 \Omega/\square$ 정도로 나타났으며 이는 ITO의 표면저항 보다 약 10 배정도 큰 값이다.

이러한 ZnO/n-Si 태양전지에 하부전극으로서 Al을 사용하여 ohmic 접합을 이룬 경우에 Fig. 5(a)에 보인 바와 같이 단락전류(short-circuit current)와 개방전압(open-circuit voltage)은 각각 7 mA/cm^2 그리고 200 mV 정도로 낮게 나타났으며 광 변환효율은 0.5% 이하로 매우 낮았다.

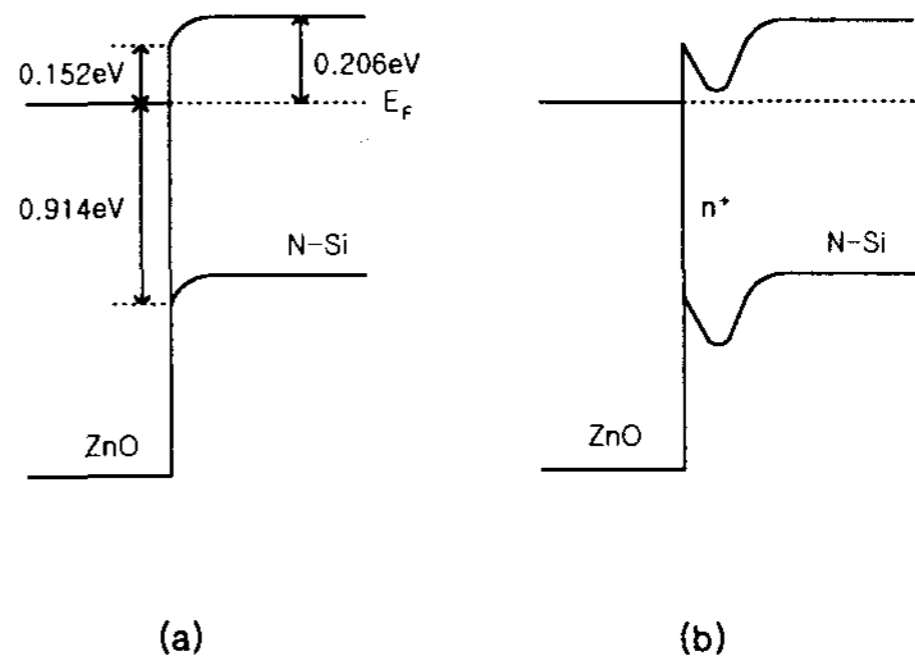


Fig. 5. I-V curves under illumination for the ZnO/n-Si solar cells using (a) untreated n-Si substrates and (b) surface n^+ -doped n-Si substrates.

이렇게 낮은 광 변환효율을 개선하기 위해 Si 기판의 표면에 phosphorous를 n^- 도핑하여 제작한 ZnO/n-Si 태양전지의 광 변환효율을 측정한 결과 100 mW/cm^2 의 조건에서 광 변환효율은 약 1% 정도로 얻어졌으며 단락전류와 개방전압은 각각 8 mA/cm^2 과 300 mV로 상당히 증가함을 확인할 수 있었다.(Fig. 5(b)) Si 기판표면에 phosphorous를 고농도로 도핑하는 경우에 금속과 n형 반도체의 ohmic 접합의 경우와 마찬가지로 전자의 터널링이 유리하도록 계면장벽의 두께가 얇아지게 된다.^{11),12),21),22)} 이러한 결과는 정공의 입장에서 볼 때 정공의 터널링 장벽이 더욱 커지는 것을 의미한다. 따라서 Si 기판표면이 n형 도핑이 되는 경우에 이러한 개방전압 증가는 n-Si 층에서 태양광의 흡수로 인해 만들어지는 정공이 ZnO 층으로 터널링되는 것을 막아주어 공핍영역에서의 누설전류가 감소하기 때문인 것으로 판단된다.²³⁾⁻²⁵⁾ 이러한 현상을 그림으로 표시하면 Fig. 6과 같다.

보고된 Si과 ZnO의 전자 affinity는 각각 4.05 eV와 4.2~4.35 eV로서 계면에서 약 0.2~0.3 eV 정도의 에너지 장벽이 형성되며 사용한 Si 기판의 도핑농도가 10^{16} cm^{-3} 인 것을 감안하면 평형에서의 에너지 띠의 형태는 Fig. 6(a)와 같다. 그러

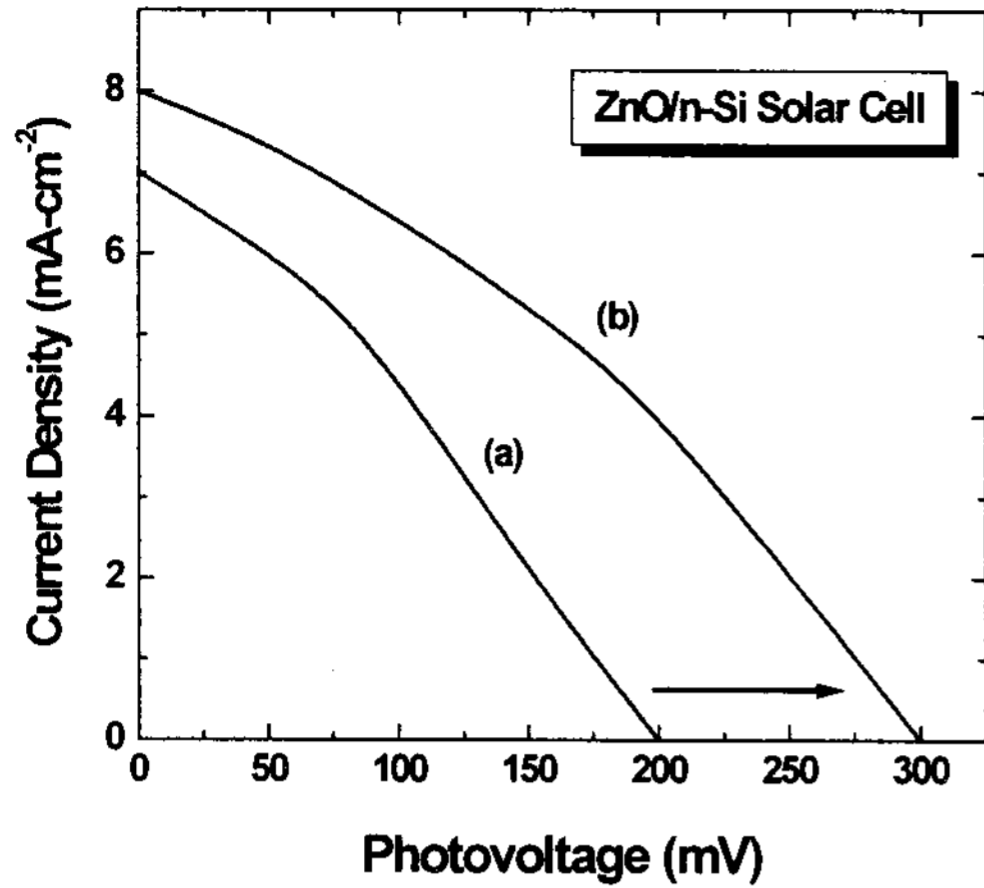


Fig. 6. Schematic diagrams for the energy level alignment of ZnO/n-Si solar cells under equilibrium; the diagrams of (a) and (b) correspond to the cases of (a) and (b) in Fig. 5.

나 Si 표면에 n^+ 도핑이 된 경우에는 Fig. 6(b)에 나타낸 바와 같이 정공 쪽에 터널링 장벽이 형성되어 태양광의 흡수로 인해 형성되는 Si 층의 정공이 ZnO 쪽으로 터널링되는 것을 막아주게 된다.

이러한 효과로 인해 표면도핑의 농도가 높을수록 태양전지의 개방전압의 증가가 가능해질 것으로 판단되며 계면 근처에 형성된 전계의 크기도 크기 때문에 단락전류도 증가할 것으로 예상된다.

Fig. 5(b)의 경우에 여전히 단락전류 밀도가 상당히 낮기 때문에 이를 증가시키기 위해서는 계면에서의 불순물 상태(impurity states)를 제거할 필요가 있다. ITO/p-Si 태양전지의 경우에서와 마찬가지로 계면상태를 제거하기 위해 ZnO와 n-Si 계면에 열산화로 얻은 매우 얇은 SiO₂ 층을 삽입하여 태양전지를 제작하였다. Fig. 7에는 계면에 SiO₂ 층을 삽입한 ZnO/n-Si 태양전지의 기판 표면도핑의 영향을 나타내었다. 계면에 약 10 Å 두께의 SiO₂를 삽입한 경우에 개방전압의 증가는 그리 크게 나타나지 않았으나 단락전류 밀

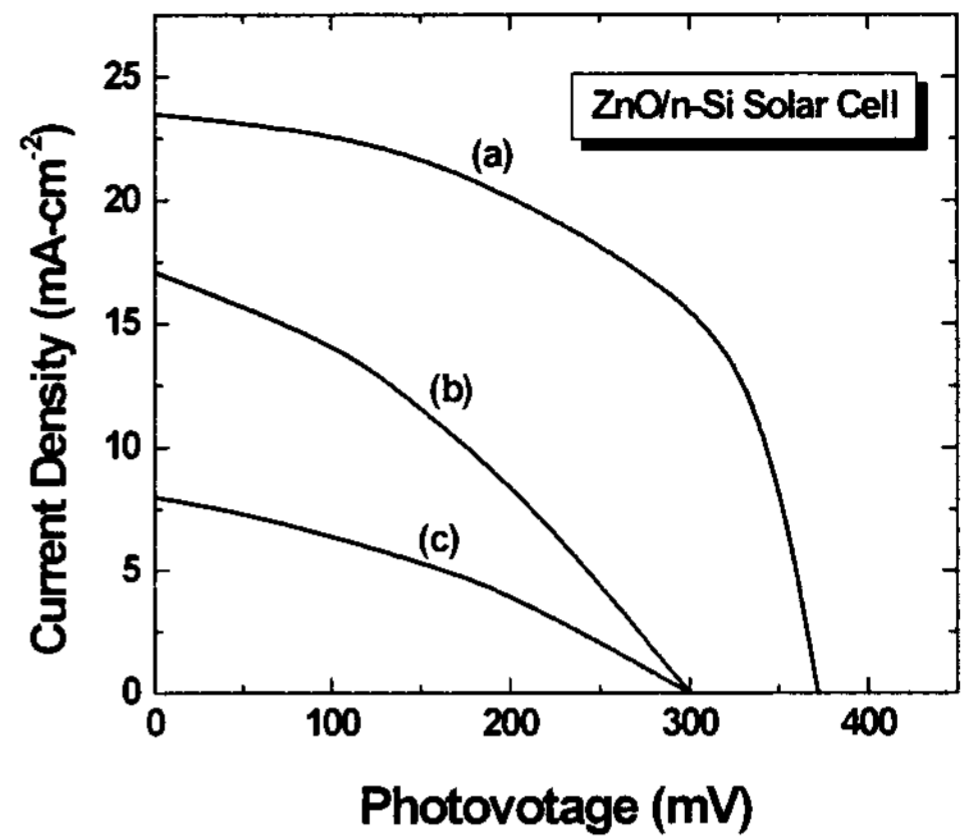


Fig. 7. I-V curves under illumination for the ZnO/n-Si solar cells with different doping concentrations on the surface of the n-Si substrates; (a) untreated, 10^{16} cm^{-3} ; (b) 10^{18} cm^{-3} ; (c) 10^{20} cm^{-3} .

도는 약 23 mA/cm^2 으로서 큰 증가를 보였다. 이러한 결과를 통해 계면의 SiO₂ 층의 삽입이 계면상태를 상당히 줄일 수 있음을 확인할 수 있었다. 이 경우의 광 변환효율은 약 5.3%로서 비교적 높은 값을 얻었으며 표면의 도핑농도를 더욱 높일 경우 그 이상의 광 변환효율 증가가 예상된다. 앞서 설명된 바와 같이 태양전지의 단락전류와 개방전압은 Si 기판의 표면의 도핑농도가 높아질수록 증가하며 따라서 광 변환효율도 동시에 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 제작된 ZnO/n-Si 태양전지의 전류-전압 곡선의 특성을 살펴볼 때 선형저항이 아직도 크게 존재하고 있는 것으로 판단되며 이러한 선형저항을 줄이기 위해서는 Al/n-Si 접합의 ohmic 특성을 증가시킬 필요가 있는 것으로 생각된다.

제작된 ZnO/n-Si 태양전지는 사용시간에 따라 광 변환효율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 ZnO 박막 자체가 많은 기공을 가지고 있기 때문에 산소를 투과하기 쉽고 이에 따라 Si 기판표면의 SiO₂ 층의 두께가 커지기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 현상을 줄이기 위해서는 ZnO 표면

에 산소투과 방지막을 사용할 필요가 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 5.3%의 광 변환효율을 가지는 저가 ZnO/n-Si 박막 태양전지가 제작되었다. 광 변환효율의 증가를 위해 Si 기판의 표면에 n^+ 도핑이 중요한 역할을 하는 것으로 나타났으며 또한 ZnO와 n-Si 계면에서의 계 삽입이 필수적임을 알 수 있었다. 더욱 높은 효율의 증가를 위해서는 Si 기판표면의 도핑농도를 증가시키는 것이 유리할 것으로 판단되며 하부전극의 특성개선을 통한 선형저항의 감소가 필요할 것으로 생각된다.

감 사

이 논문은 한국과학재단의 연구비 지원(KOSEF 961-1104-026-1)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Simon L. King, J. G. E. Gardeniers, and Ian W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* **96-98**(1996), 811.
2. K. B. Sundaram, and Ashammin Khan, *J. Vac. Soc Technol. A* **15**(2) (1997), 3.
3. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**(1983), 1.
4. T. Minami, H. Sato, K. Oshashi, T. Tomofuji, and S. Yakata, *J. Cryst. Growth* **117**(1992), 370.
5. R. I. E. Schropp, and A. Madan, *J. Appl. Phys.* **66**(1989), 2027.
6. M. Shimizu, and T. Katayama, *J. Appl. Phys.* **101**(1990), 171.
7. A. Yamada, W. W. Wenas, M. Yoshno, M. Konagai, and K. Takahashi: 22nd Proc. *IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, Las Vegas, Nevada, 1236(1991).
8. A. Suzuki, T. Natsusita, N. Wada, T. Sakamoto, and M. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(1996), L56.
9. H. Kobayashi, H. Mori, T. Ishida, and Y. Nakato, *Thin Solid Films*, **246**(1994), 65.
10. Y. S. Choi, C. G. Lee, S. M. Cho, *Thin Solid Films*, **289**(1996), 153.
11. L. Ventura, A. Slaoui, B. Hartiti, J. C. Muller, R. Stuck, and P. Siffert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **342**(1994), 345.
12. Jos G. E. Klappe, Istvan Barsony, Pierre H. Woerlee, Tom W. Ryan, P. Kemade, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **342**(1994), 363.
13. K. Reindl, *Solid-State Electronics* **16**(1973), 181.
14. H. Kobayashi, Y. Kogetsu, T. Ishida, and Y. Nakato, *J. Appl. Phys.* **74**(1993), 4576.
15. H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, and H. Tsubomura, *J. Appl. Phys.* **69**(1991), 1736.
16. 이종덕, "집적회로 공정기술" 2nd ed, 대영, Seoul, Korea(1991), 387.
17. A. Y. C. Yu, *IEEE Spectrum*, March 1970, 83.
18. W. Tang, D. C. Cameron, *Thin Solid Films*, **238**(1994), 83.
19. Takeshi Okamura, Yoji Seki, Shoken Nagakari, and Hideyo Okvshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**(1992), 762.

20. Gregory J. Exarhos, Shirk. Sharma, *Thin solid films*, **270**(1995), 27.
21. D. Halliday and R. Resnick, "Fundamentals of Physisc", 2nd ed., Wiley, New York, U.S.A(1981).
22. C. D Thurmond, "The Standard Thermodynamic Function of the Fomation of Eletrons and Holes in Ge, Si, GaAs, and GaP", *J. Electrochem.* **122**(1975), 1133.
23. Hisashi Yoshikawa, Sadao Adachi, Jpn. Appl. Phys. **36**(1997), 6237
24. A. S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Device", Wiley, New York, U.S.A(1967), 16.
25. H. J. Moller, "Semiconductors for Solar Cells", Artech House, Boston. London, 1989, 51.
26. G. Heiland, E. Mollwo, *Solid State Phys*, **8**(1959), 191.