

# 산화물 반도체 $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$ 태양전지의 전기적 특성에 미치는 열처리 효과

김 용 운

세경대학 전기전자계열

(2003. 5. 2. 접수 / 2003. 9. 15. 채택)

## Annealing Effect on the Electrical Characteristics for Oxide Semiconductor $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$ Solar Cell

Yong-Woon Kim

Department of Electrical Engineering, Saekyung College

(Received Mar 2, 2003 / Accepted September 15, 2003)

**Abstract :**  $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$  solar cell is fabricated by vacuum deposition method under the resistance heating with substrate temperature kept about  $200[^\circ\text{C}]$  and then their properties are investigated. The maximum output of fabricated solar cell is obtained when the composition of the thin film is consisted of indium oxide 91[mole %] and tin oxide 9[mole %]. The solar cell electrical characteristics can be improved by annealing but are deteriorated at temperature above  $600[^\circ\text{C}]$  for longer than 15[min].

**Key Words :** short current, open voltage, vacuum deposition, method

### 1. 서 론

지구상에 입사하는 막대한 양의 태양열을 효과적으로 이용하기 위한 장기 연구 계획을 수립하여 발전비용의 절감과 그 용량증대에 박차를 가하고 있는 것이 세계적 추세이다. 특히 태양에너지는 그 공급량이 매우 커서 반사 및 산란 등에 의한 손실을 제외하고도 지구상에 도달하는 양이 약  $1.21 \times 10^{14}$  [kWh] 정도가 된다. 또한 고갈될 우려가 없고, 공해성이 없으며 지역 편재성이 적고 건설비의 절감 등 여러 난점을 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 에너지 밀도가 낮은 단점을 보완하기 위한 수집효율을 향상시킬 수 있다면 다른 에너지원 보다 훨씬 유효한 것이라 볼 수 있다<sup>1)</sup>.

지금까지의 태양전지는 Si-Si pn 접합 태양전지가 주류를 이루어 왔으나 단결정 Si 웨이퍼의 값이 비싸고, 제조공정의 복잡성 및 정교성으로 인한 제작 비용이 높아 이것보다 저렴한 화합물 및 산화물 등

의 다결정 반도체의 기능 향상을 위하여 이중 접합이나 MIS, SIS 구조의 박막형 태양전지가 많이 연구되고 있다<sup>2)</sup>.

따라서 본 연구에서는 태양전지 반도체 재료로서 화합물 반도체의 일종인 ITO의 박막을 얻기 위한 방법으로 PVD의 일종인 저항 가열법을 사용하여 p형 Si위에 n형 ITO층을 접합시켜  $\text{ITO}_{(n)}/\text{Si}_{(p)}$  태양전지를 제작하였다. 산화물 반도체의 하나인 ITO를 P-type Si에 접합할 경우 ITO가 가지고 있는 결정 구조의 격자 부정합, 열팽창 등의 여러 난점이 있지만<sup>3,4)</sup> 쇼트키 접합이나 MIS 구조보다 더 안정하고 효율적인 전지제작이 가능한 것으로 보고되고 있다<sup>5,6)</sup>.

### 2. 실험

#### 2.1. 장치

본 실험에 사용된 증착 장치는 배기 속도  $330$  [l/min]의 유회전 펌프(rotary pump)와  $10^{-4}$  [Torr]까지 배기 가능한 유확산 펌프(diffusion pump)로 구성되어 있으며 증착기의 내부 구조를 Fig. 1에 나타내었

kimyw@saekyung\_c.ac.kr

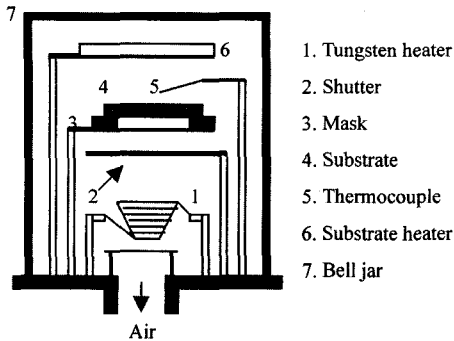


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum evaporation system

다. 증착은 저항 가열법을 이용하였으며 가열원(heating source)으로는 텅스텐선(0.5mm×3)을 나선형으로 조밀하게 감아 pot로 사용하였다. 기판(substrate) 가열용 히터로는 텅스텐 할로겐 램프에 반사 갓을 설치하여 기판의 온도를 조절하였으며 열 전대를 이용한 디지털 온도계로 이 온도를 측정하였고, 증착량의 조절은 가림막(shutter)을 설치 이용하였다.

## 2.2. 웨이퍼 처리

ITO를 증착할 Si 웨이퍼는 p형(111)면으로 비저항이 1~2[Ωcm]인 것으로 시편의 제작과 특성조사를 용이하게 하기 위하여 웨이퍼를 평균 2×1[cm<sup>2</sup>]의 크기로 컷팅 후 사용하였다. 컷팅된 웨이퍼를 중성세제인 마이크로액을 사용하여 80[°C]에서 20분간 초음파 세척을 한 후 증류수로 다시 30분간 세척을 하였다. 다음은 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 1:2:7의 비율로 섞은 용액에 4~5분간 함침시켜서 씻기지 않은 단백질과 같은 잔유 불순물을 제거하였다. 이를 다시 증류수로 깨끗이 세척을 한 후 HF와 H<sub>2</sub>O를 1:100

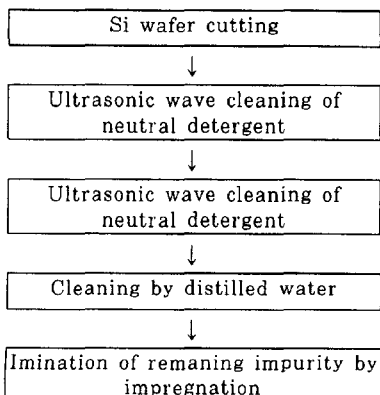


Fig. 2. Process of cleaning & etching for Si wafer

으로 섞은 에칭(etching)액에 담그어 자연적으로 형성되어 있는 SiO<sub>2</sub>막을 제거한 다음 증류수로 행구어 사용하였다. Si 웨이퍼는 산화막이 완전히 제거된 후에도 공기와 접하게 되면 수분내에 10~15[A]의 자연 산화막이 형성되는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 지금까지의 Si 웨이퍼의 처리과정을 Fig. 2에 나타내었다.

## 2.3. 셀의 제작

ITO박막의 형성법에는 진공증착법(vacuum evaporation method), 스퍼터링법(sputtering method), 스프레이 도포법(spray deposition method), 신터링법(sintering method)등 여러 방법이 있으나 이중 진공 증착법이 일반적으로 특성평가가 용이하기 때문에 많이 사용되고 있다. 본 실험에서도 진공 증착법을 이용하기 위하여 먼저 Fig. 2와 같은 방법으로 웨이퍼의 표면처리를 한 후 Fig. 1의 벨자 내부에서 유희진 펌프와 유화산 펌프를 사용하여 진공도를 약 10<sup>-4</sup>[Torr]까지 배기 시킨 후 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 시료가 담긴 각각의 가열원의 온도를 서서히 올려 시료의 융점 이상까지 가열하였다. 단위 시간 및 단위 면적에 대한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 증착율을 계산하기 위하여 먼저 정사각형 모양의 투명 글라스에 각각의 시료 증착을 행하였다. 이를 토대로 하나의 웨이퍼에 증착된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 증착비율을 알아내기 위해서는 2원 증착시 다음의 조건을 갖추어야 한다. 즉 각각의 시료를 증착하기 위한 가열원의 동일한 크기, 모양, 높이 및 위치, 각각의 가열원에 대한 동일한 인가전류, 기판의 동일한 높이와 위치, 그리고 각각의 시료의 양이 같아야 한다. 이상과 같은 조건들이 만족된 상태에서 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>를 시간에 따라 증착을 한 결과 Fig. 4와 같은 결과 그래프를 얻을 수 있었다. 시료로 사용된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 융점이 각각 850[°C], 1127[°C]이므로 각각의 시료를 담은 2개의 포트(Pot)를 600[°C]와 900[°C]를 전후해서 10분간씩 예열 함으로써 시료내의 수분이나 가스 등 기타 불필요한 불순물을 제거하였다. 이때 기판(substrate)의 온도는 약 200[°C]로 유지하였다.

Fig. 3에 셀의 제작과정을 나타내었다.

증착이 끝난 셀은 Fig. 5와 같은 장치를 이용하여 200~800[°C] 범위 내에서 최적의 온도를 결정한 후 5분에서 30분까지의 범위 내에서 최적의 조건을 찾고자 하였다.

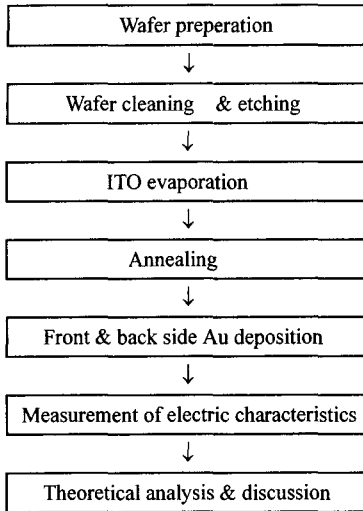


Fig. 3. Fabrication process of solar cell

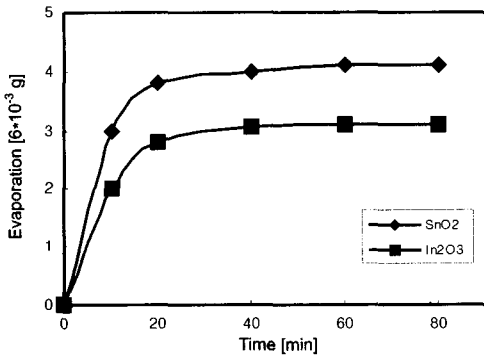


Fig. 4. Evaporation ratio vs. time

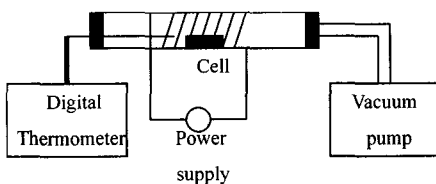


Fig. 5. Schematic diagram of annealing system

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ITO 박막의 전도율에 미치는 열처리 효과

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 웨이퍼상 ITO의 증착된 표면과 이에 대한 단면 사진이다. 또한 Fig. 8은 증착된 셀의 단면의 구조를 나타내었다.

이상과 같은 과정을 통하여 제작된 셀에 대한 전기적 특성을 조사하였다.

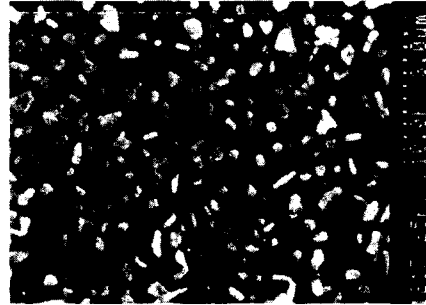


Fig. 6. SEM of surface state of ITO film

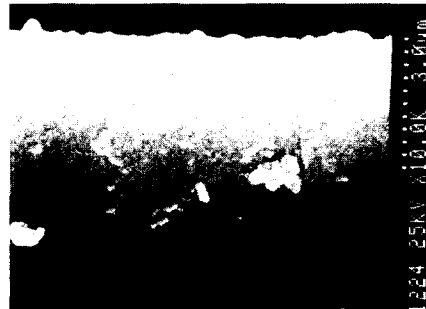


Fig. 7. SEM of ITO film thickness

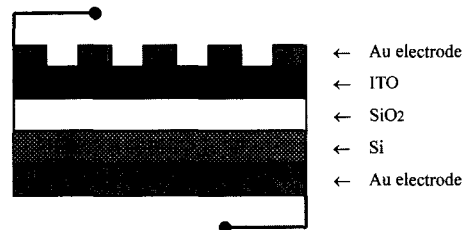


Fig. 8. Structure of ITO solar cell

Fig. 9와 Fig. 10은 단락전류와 개방전압의 열처리 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 대체적으로 온도 200[°C] 부근에서는 거의 열처리 효과가 나타나지 않으나 400[°C]부근에서 급격히 증가하여 600[°C]를 전후하여 최고값이 나타남을 알 수 있다. 따라서 600[°C]로 온도를 설정한 후 열처리 시간에 따른 단락전류와 개방전압의 변화율을 Fig. 11과 Fig. 12에 각각 나타내었다. 그림에서와 같이 약 5분 경과 후부터 열처리 효과가 나타나기 시작하여 15분 경과 시 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상으로 보아 ITO 박막저항은 열처리에 큰 영향을 받으며 이는 곧 전지의 전기적 특성과 관계된다. 즉 지나친 열처리에 따른 표면상태의 박리 혹은 산화층의 증가로 불완전한 박막이 형성되어 전지의 특성이 저하되는 직전까지는

열처리의 시간이 길수록, 온도가 높을수록, 전지의 특성은 향상됨을 알 수 있다. 이는 열처리에 따른 산화층의 변화가 전지의 특성을 좌우하지만 이러한

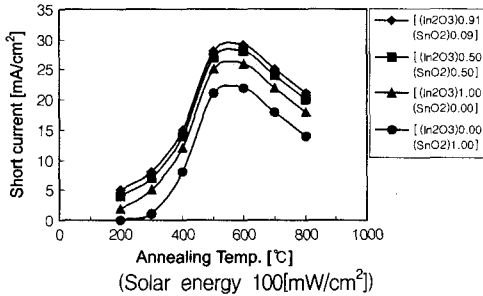


Fig. 9. Annealing temperature vs. short current

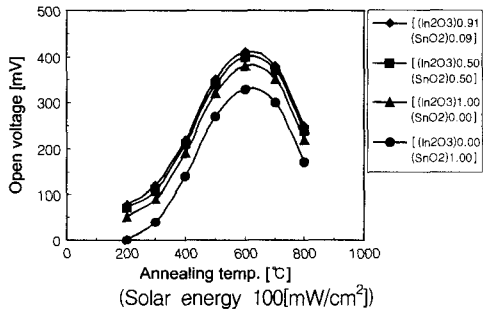


Fig. 10. Annealing temperature vs. open voltage

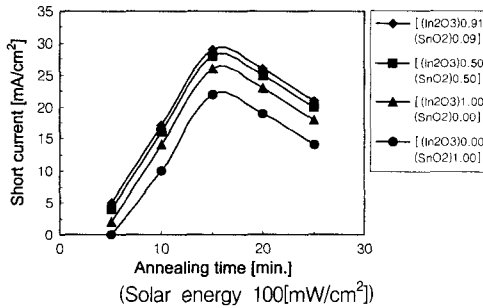


Fig. 11. Annealing time vs. short current

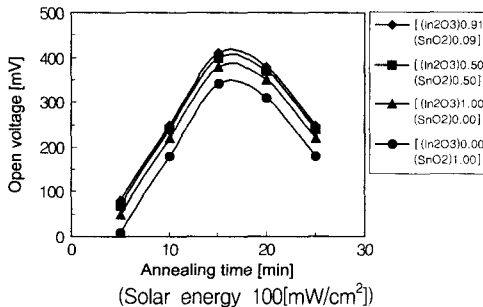


Fig. 12. Annealing time vs. open voltage

열처리의 온도와 시간에는 한계가 있다고 사료된다. 즉 어느 온도, 어느 시간 이상에서는 실험실내의 O<sub>2</sub> 등으로 인하여 전지의 산화층의 두께를 변화시키기 때문에 생각된다<sup>8,9)</sup>.

[(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>]에 의한 두 시료의 조성 비율에 따라서는 SnO<sub>2</sub>의 성분 비율이 높아짐에 따라 단락 전류와 개방전압이 전체적으로 감소하는 현상을 나타내었다. 이는 SnO<sub>2</sub>의 성분 비율이 높아짐에 따라 광 투과율이 감소하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같은 특성이 ITO/Si 태양전지의 고유특성이라고 단정할 수는 없지만 대부분의 전지제작방법에서 이와 유사한 특성이 나타나는 것으로 알려져져 있다<sup>10)</sup>.

### 3.2. 개방전압 및 단락전류와 조도와와의 관계

Fig. 13과 Fig. 14는 광원으로 300[W]용 텅스텐 램프를 이용하여 입력전압을 조절함으로써 조도를 100[Lx]부터 500[Lx]에 걸쳐 변화시키면서 그에 따른 단락 전류와 개방전압을 조사하였다. 조도의 밝기에 따라 개방전압은 초기 증가 후 큰 차이를 볼 수 없으나 단락전류는 조도에 어느 정도 비례하여 증가함을 알 수 있다. 이는 램프의 입력전압이 증가함에 따라 스펙트럼의 분포가 달라 동일한 밝기의

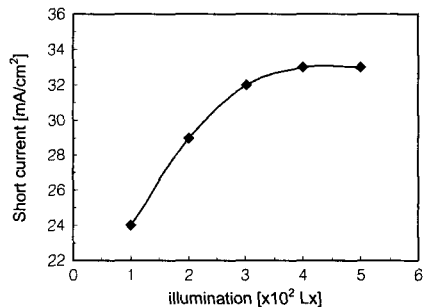


Fig. 13. Effect of illumination on the short current

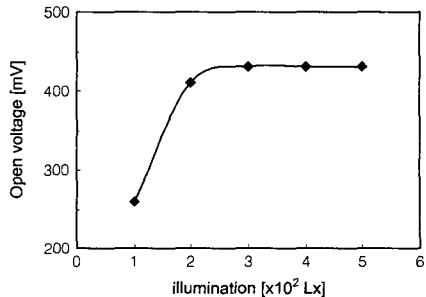


Fig. 14. Effect of illumination on the open voltage

조도 하에서 에너지가 다르고 이에 따른 열적 작용이 단락전류를 증가시키는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

$[(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)_{1-x}]$  의 증착 비율별로 pn 이종접합 태양전지의 하나인 ITO<sub>(n)</sub>/Si<sub>(p)</sub>를 PVD법으로 제작하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제작된 셀의 단락전류와 개방전압은 모두 온도 600[°C], 시간 15분에서 최고값을 나타낸 후 그 이상의 온도에서는 다시 감소하였다.

2) 온도 600[°C], 시간 15분간 열처리된 셀의 단락전류는 조도에 어느 정도 비례하여 증가하였으나, 같은 조건에서의 개방전압은 조도의 밝기에 따라 초기에 급격한 증가 현상을 보인 후 일정한 값으로 안정화됨을 알 수 있었다.

3) 본 실험 조건 하에서 두 시료의 조성비율은  $[(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.91}+(\text{SnO}_2)_{0.09}]$ 에서 양호한 전기적 특성의 태양전지를 제작할 수 있었다.

#### 참고문헌

- 1) T. Feng, A. K., Ghosh and Fishman., *Apply, phys., Lett.*, pp.34, 35, 198, 266, 1979.
- 2) J. B. Dubow, D. E. Burk and J. R. Sites, *Appl, Phys., Lett.*, pp. 29, 494, 1976.
- 3) Hisao Kato, Japan, J. R. Sites, *Appl, phys.*, Vol. 15, pp. 1819~1820, 1976.
- 4) Stephen Franz, Vol. 6, No 2, pp. 101~123.
- 5) T. R. Nash, *IEEE, Trans, Ed 24, No 4.* pp. 468~472. April, 1977.
- 6) A. K. Ghosh, *J. Appl., phys.*, 49(6). pp. 3490~3498, June. 1978.
- 7) J. Shewchun, *J. Appl., Phys.*, 50(4), April, 1979.
- 8) A. K. Ghosh, *J. Appl., Phys.*, 49(6), pp. 3490~3498, 1978.
- 9) Tom. Feng., *J. Appl., Phys.*, 50(12), pp. 8070~8074, 1979.
- 10) J. Shewchun, *J. Appl., Phys.*, 50(4). pp. 1832~2837, 1979.