

실리콘 이종 접합 태양 전지 특성에 대한 ZnO:Al과 비정질 실리콘 계면 반응의 영향

강민구* · 탁성주* · 이종한* · 김찬석*** · 정대영** · 이정철** · 윤경훈** · 김동환*[†]
*고려대학교 신소재공학과, **한국에너지기술연구원 태양광연구단

Effect of Interface Reaction between ZnO:Al and Amorphous Silicon on Silicon Heterojunction Solar Cells

Min Gu Kang*, Sung Ju Tark*, Jonghan Lee*, Chan Seok Kim***, DaeYoung Jung**,
Jung Chul Lee**, Kyung Hoon Yoon** and Donghwan Kim*[†]

*Department of Materials Science and Engineering, Korea University

**Photovoltaic Research Center, Korea Institute of Energy Research

(2010년 12월 10일 접수 : 2011년 1월 11일 최종수정 : 2011년 1월 14일 채택)

Abstract Silicon heterojunction solar cells have been studied by many research groups. In this work, silicon heterojunction solar cells having a simple structure of Ag/ZnO:Al/n type a-Si:H/p type c-Si/Al were fabricated. Samples were fabricated to investigate the effect of transparent conductive oxide growth conditions on the interface between ZnO:Al layer and a-Si:H layer. One sample was deposited by ZnO:Al at low working pressure. The other sample was deposited by ZnO:Al at alternating high working pressure and low working pressure. Electrical properties and chemical properties were investigated by light I-V characteristics and AES method, respectively. The light I-V characteristics showed better efficiency on sample deposited by ZnO:Al by alternating high working pressure and low working pressure. Atomic concentrations and relative oxidation states of Si, O, and Zn were analyzed by AES method. For poor efficiency samples, Si was diffused into ZnO:Al layer and O was diffused at the interface of ZnO:Al and Si. Differentiated O KLL spectra, Zn LMM spectra, and Si KLL spectra were used for interface reaction and oxidation state. According to AES spectra, sample deposited by high working pressure was effective at reducing the interface reaction and the Si diffusion. Consequently, the efficiency was improved by suppressing the SiO_x formation at the interface.

Key words silicon heterojunction solar cell, interface reaction, amorphous silicon, ZnO.

1. 서 론

최근 신재생에너지에 관한 관심이 커지면서 태양전지에 관한 관심도 커지고 있다. 현재 양산되는 태양전지의 약 80%가 결정질 실리콘을 이용한 태양전지이다. 실리콘 태양전지가 상용 발전단가를 따라잡기 위해서는 공정 단가 절감과 고효율화를 실현해야 한다. 고효율 실리콘 태양전지 구조로는 UNSW의 PERL 구조와 Sun power사의 후면전극형 태양전지, 그리고 실리콘 이종접합 태양전지를 들 수 있다.¹⁻³⁾ 이 중 실리콘 이종접합 태양전지는 비정질 실리콘을 사용하여 온도계수가 높아 실제 발전을 하였을 때 효율저하가 낮게 나타나는 장점이 있다. 실리콘 이종접합

태양전지는 산요전기가 진성 비정질 실리콘을 사용하여 20%가 넘는 효율을 발표한 이후 여러 그룹에서 연구가 진행이 되고 있다.³⁻⁵⁾ 전기적 분석을 통하여 실리콘 이종접합 태양전지를 이해하려는 연구도 발표 되었다. 실리콘 이종접합 태양전지는 c-Si 위에 a-Si:H 층이 증착이 되고 a-Si:H의 낮은 전기전도도 때문에 투명전도산화막을 형성시켜 전자를 수집하게 되는데 이 층들은 서로 다른 물질이기 때문에 계면조절이 중요하다. C-Si 위에 a-Si:H 층이 형성될 때 a-Si:H 층에서 에피택시 Si 층이 생성이 되면 그 에피택시 Si에 의해 전기적으로 결합이 발생되어 효율 저하를 보인다는 보고가 있다.⁶⁻⁹⁾ a-Si:H 위에 InSnO₃(ITO)를 증착하였을 때 O에 의해 a-Si:H이 부분적으로 산화가 일어남과 동시에 In이 a-Si:H 층으로 확산되어 간다는 보고가 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 또한 이종접합 태양전지에서 전극역할을 하는 투명전도산화막을 상대적으로 비싼

[†]Corresponding author

E-Mail : donghwan@korea.ac.kr (D. Kim)

ITO를 대체하여 ZnO:Al로 대체하려는 시도가 있다. 그렇지만 a-Si:H과 ZnO:Al 간의 계면반응에 의한 태양전지 효율변화에 관한 연구가 많이 보고되지 않고 있다.

본 연구에서 투명전도산화막을 ZnO:Al로 이종접합 태양전지에 적용하여 ZnO:Al 증성장시 증착압력에 따른 a-Si:H 층 간의 계면 반응과 이종접합 태양전지 효율 변화를 보고자 실험을 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 Ag/ZnO:Al/n 형 a-Si:H/p 형 c-Si/Al의 구조를 가지는 이종접합 태양전지를 제작하였다. 1~2 Ω·cm의 비저항을 갖는 300 μm 두께의 (100) 방향 초크랄스키 p 형 Si 웨이퍼를 사용하였고, 기판의 표면세척을 위해 아세톤, 메탄올에 각각 5 분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였으며, native oxide 제거와 표면 패시베이션을 위해 1% HF 용액에 담구어 Si 웨이퍼를 30 초 동안 에칭하였다. HF 용액 처리 후 PECVD 성장실에 넣어서 표면 산화를 최소화하였다. n 형 a-Si:H 층을 기판온도 180°C에서 PH₃를 7 sccm, SiH₄를 5 sccm, H₂를 10 sccm 흘려주고 공정압력 0.3 mTorr에서 플라즈마 power를 6 W로 2 분 동안 증착하였다. 투명전도산화막의 증착 조건에 따른 계면 확산 특성 변화를 확인하기 위해 2 가지 조건으로 실험하였다. 시편 1은 Ar 3 sccm을 흘려주고 공정압력이 낮은 0.5 mTorr에서 rf 마그네트론 power를 100 W로 11.5 분 동안 ZnO:Al을 증착하였고, 시편 2는 Ar 3 sccm을 흘려주고 공정압력이 높은 15 mTorr에서 100 W로 0.5 분 동안 증착한 뒤, 시편 1의 같은 공정압력 조건으로 ZnO:Al을 증착하였다. 태양전지의 전기적 특성을 확인하기 위하여 전면 전극과 후면전극은 Ag와 Al을 열증착법으로 형성하였으며, 전면전극은 웨도우 마스크를 이용하여 전극을 패터닝하였다. 태양전지를 메사(mesa) 구조로 형성하여 면적을 1 cm²로 만들었다. 이를 위해 태양전지에서 빛을 받는 부분을 제외한 나머지 부분을 HCl 용액으로 ZnO:Al 층을 에칭하고 RIE로 n 형 a-Si:H 층을 에칭하였다.

광전류 측정을 위해 Wacom WXS-140S-Super로 AM1.5 조건에서 전류-전압 특성을 측정하였으며, 계면분석을 위해 Physical Electronics PHI 680로 AES (Auger electron spectroscopy) 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시편 1과 시편 2는 ZnO:Al 층과 a-Si:H 층의 계면부분에서 O와 Si, Zn을 AES로 원소농도를 측정한 그래프이다. AES를 시편의 전면부인 ZnO:Al 층으로부터 스퍼터링 방법으로 ZnO:Al 층을 제거해 내면서 깊이 방향

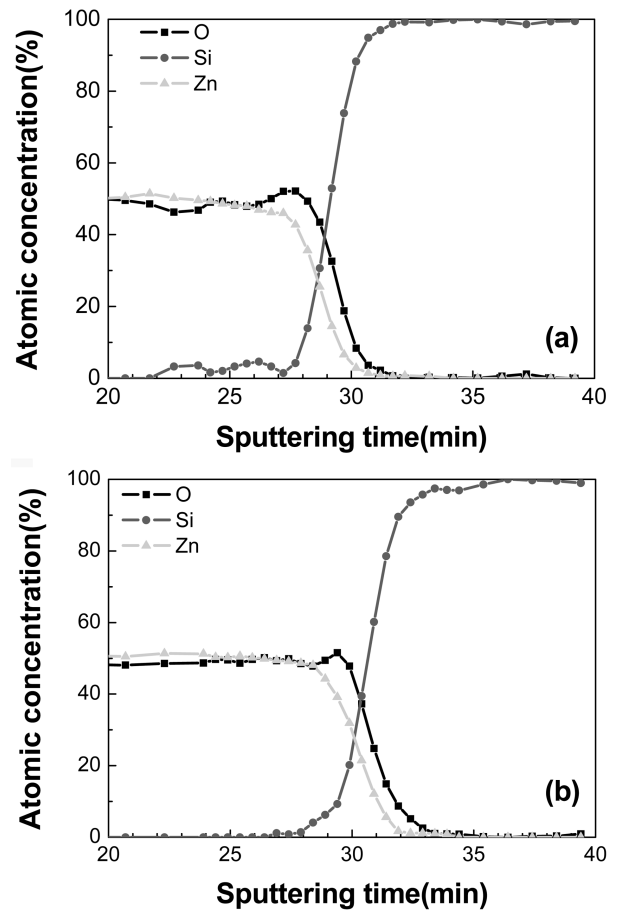


Fig. 1. Depth profile of ZnO deposited sample (a) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 0.5 mTorr and (b) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 3 mTorr before depositing at 0.5 mTorr.

으로 AES 분광을 분석하였다. 시편 1(Fig. 1)에서 원소 농도를 보았을 때 ZnO:Al과 a-Si:H의 계면이 스퍼터링 시간으로 28 분에서 31 분임을 알 수 있다. 그렇지만 ZnO:Al 층에 Si가 확산되어 들어있는 것을 확인할 수 있고 ZnO:Al 층에서 Zn와 O의 비율이 거의 1:1이었던 것에 비하면 계면에는 O의 비율이 더 늘어난 것이 확인하였다. 시편 2(Fig. 1 (b))에서는 Si의 확산이 약 1% 정도로 약하게 보이며 계면에서는 O의 비율이 늘어나지만 시편 1과 비교하였을 때는 크게 나타나지는 않는 것으로 보인다. 시편 1의 경우 ZnO:Al의 초기 증착 조건이 낮은 공정압력으로 인해 평균자유행정거리 (mean free path)가 길어져서 스퍼터링 에너지가 큰 상태이어서 O가 Si와 반응을 일으킬 확률이 높아지기 때문일 것으로 판단되며 시편 2의 경우 ZnO:Al의 초기 증착 조건이 높은 공정압력으로 진행이 되어 mean free path가 짧아져서 스퍼터링 에너지가 낮아지게 되어 O와 Si의 계면반응이 상대적으로 낮아지는 것으로 보인다.

Fig. 2는 계면에서 AES O KLL 스펙트럼을 미분한 그래프이다. AES는 큰 에너지를 원자에 주입하여 원자의

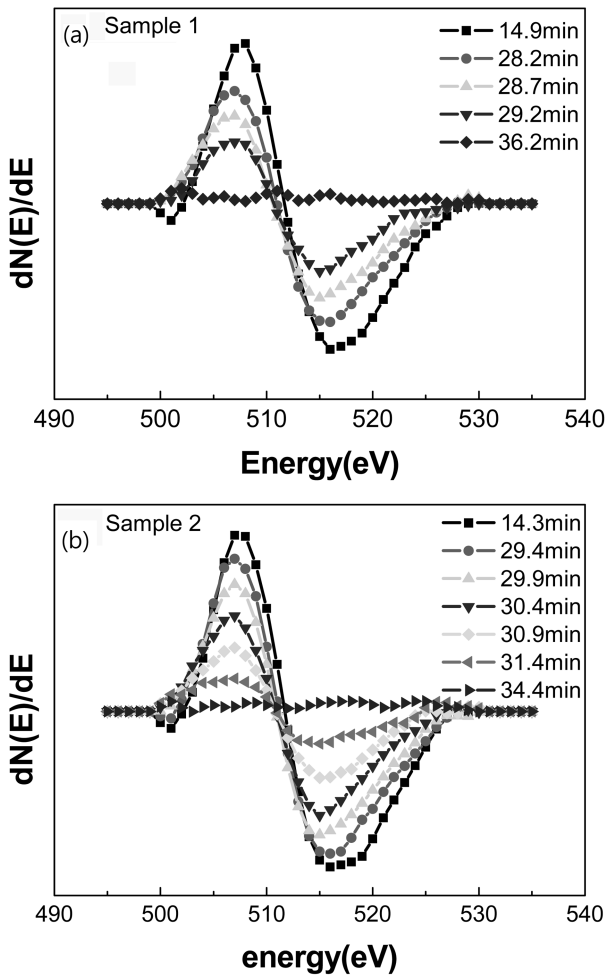


Fig. 2. Differentiated AES spectra of O KLL of (a) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 0.5 mTorr and (b) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 3 mTorr before depositing at at 0.5 mTorr.

안쪽 준위의 전자가 방출될 때 높은 준위의 전자가 천이되어 방출되는 에너지를 높은 준위의 전자가 받아 방출하게 되면 이 전자를 오제이 전자라고 부르며 오제이 전자 에너지를 측정한다. 이 때 원자의 안쪽 준위와 높은 준위의 크기는 거의 일정하므로 방출하는 오제이 전자에너지 크기는 각 원자의 고유한 특성이 되므로, 이 에너지를 분석하여 어떠한 원소가 존재하는지 분석하는 방법이다. 여기에서 측정되는 원자가 어떤 원자와 결합하고 있을 경우 원자간의 결합에 의한 에너지 준위의 변화에 따라 오제이 전자에너지가 변화하게 된다. 만약 결합하고 있는 원자가 전자친화도가 높은 상태라면 측정되는 원자는 전자를 잃고 있을 확률이 높으므로 결합되어 있는 전자를 구속하는 힘이 커지게 되고 전자를 원자에서 떼어 낼 때 필요한 에너지가 커지게 된다. 결국 오제이 전자 에너지는 커지게 된다. 스펙트럼에 노이즈를 제거하고 스펙트럼 변화를 민감하게 보기 위해 미분한 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 2의 미분한 스펙트럼 그래프에서 살펴볼

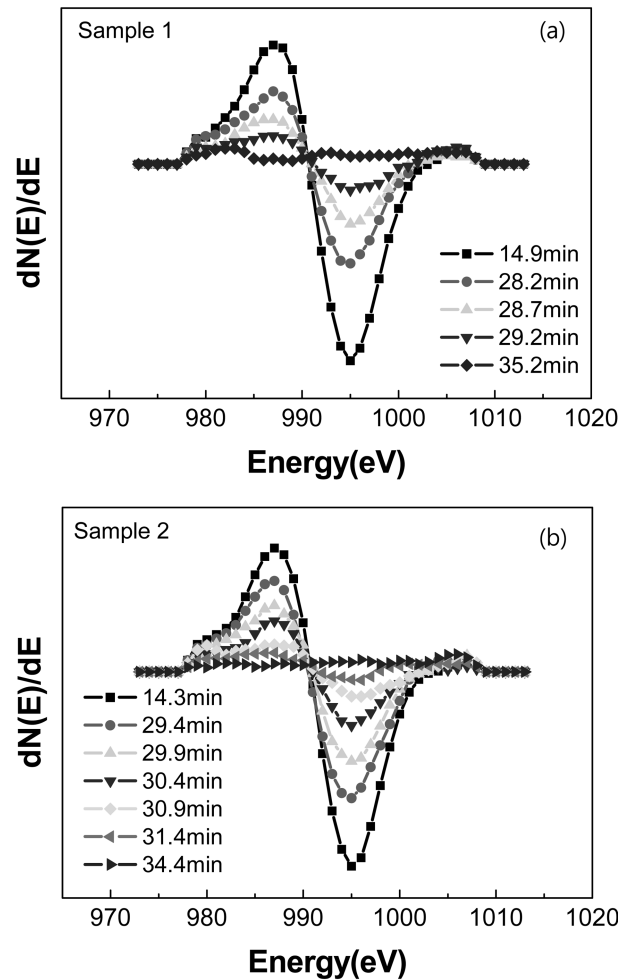


Fig. 3. Differentiated AES spectra of Zn LMM of (a) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 0.5 mTorr and (b) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 3 mTorr before depositing at at 0.5 mTorr.

수 있듯이 AES 스퍼트링 시간이 짧은 시간대의 ZnO:Al 벌크 영역과 스퍼트링 시간이 긴 식나 대의 ZnO:Al 및 비정질 Si 계면에서의 미분한 스펙트럼의 극대 및 극소 값은 시편 1의 경우는 각각 508 및 516 eV 이고, 시편 2의 경우는 각각 507 및 515 eV이다. 그렇지만 그래프의 모양을 보았을 때 시편 1의 그래프가 더 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 O가 ZnO:Al 층에 있을 때보다 결합력이 강해진 것을 의미한다. Zn가 Si보다 낮은 전기음성도를 갖으므로 Zn와 결합한 O보다 Si과 결합한 O가 전자를 더 잃게 되기 때문에 AES 결과로 보았을 때 ZnO:Al에 있던 O가 SiO_x로 반응하였다고 판단된다.

Fig. 3는 시편 1과 시편 2의 Zn LMM 스펙트럼이다. 시편 1과 시편 2 모두 ZnO:Al 층 벌크와 계면 모두 987 eV, 995 eV에서 극대값, 극소값을 보인다. Zn의 그래프 모양을 보아도 거의 같은 모양을 유지하고 있어서 Zn의 산화 상태 변화는 미미하다고 판단된다.

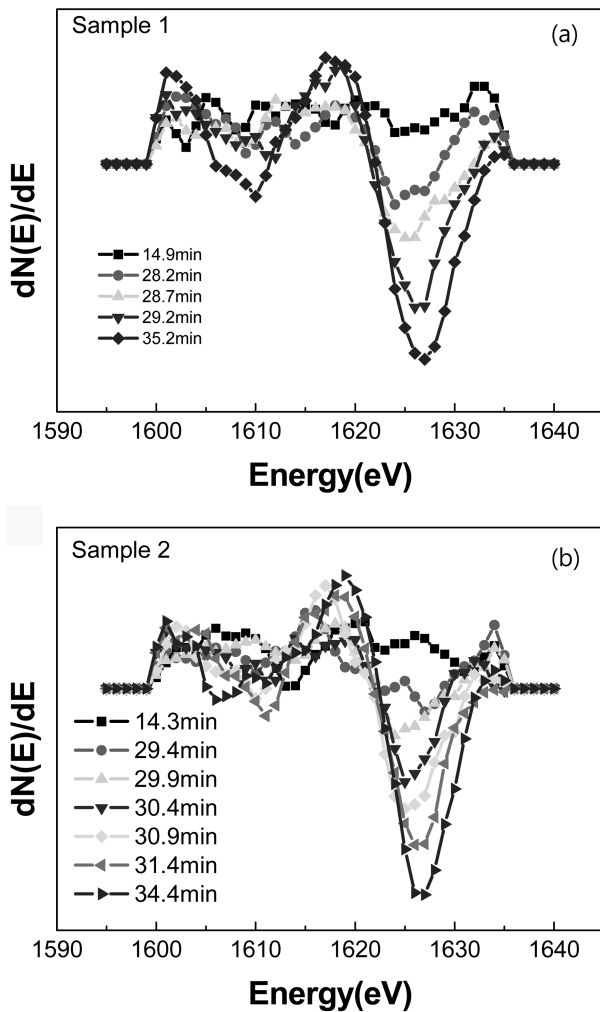


Fig. 4. Differentiated AES spectra of Si KLL of (a) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 0.5 mTorr and (b) sample of a-Si:H with ZnO deposited at 3 mTorr before depositing at at 0.5 mTorr.

Fig. 4는 두 샘플의 Si KLL 스펙트럼이다. 시편 1과 시편 2 모두 ZnO:Al 층 벌크에서 1624 eV의 극소값을 보이다가 Si 층 벌크에서 1627 eV로 증가하게 된다. 계면이 시작된 부분에서는 1626 eV로 감소한 후 ZnO:Al 층으로 가까이 갈수록 오제가 전자 에너지가 작아진다. 이와 같은 경향성은 두 샘플 모두에서 보이는데 이는 Si이 ZnO:Al 층에 가까운 상태가 되면 산화된 상태가 된다는 것을 보여주며 이는 ZnO:Al에 있던 O가 계면 쪽으로 이동하면서 상대적으로 Zn가 많은 층이 형성이 되고 이것에 의해서 Si가 산화가 되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 시편 1과 시편 2의 광전류 특성이다. 시편 1과 시편 2의 효율은 각각 6.81%와 9.76%으로 시편 2가 더 좋은 효율을 보였다. 시편 1의 개방전압(V_{OC})이 527 mV와 충전율(FF)이 46.7%로 시편 2의 561 mV와 61.4%에 비해 크게 감소하지만 단락전류(J_{SC})는 각각 27.7와 28.3 mA/cm²으로 V_{OC} 과 FF과 비교해보았을 때 감소가 크

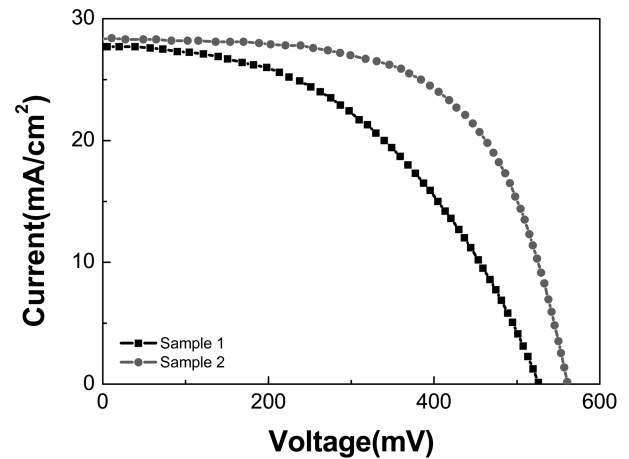


Fig. 5. Light current-voltage characteristics of sample of a-Si:H with ZnO deposited at 0.5 mTorr and sample of a-Si:H with ZnO deposited at 3 mTorr before depositing at at 0.5 mTorr.

지 않는다. J_{SC} 는 빛을 소자에서 흡수해서 전자-정공쌍을 분리시킨 것에 비례하는 값이고 V_{OC} 는 태양전지의 문턱 전압 및 계면재결합, J_{SC} 등이 관련이 있다. 광전류 특성에서 x절편의 기울기로 직렬저항을 구할 수가 있다. 직렬저항은 태양전지의 전극이 가지는 저항, 전극과 투명전극의 접촉저항, 투명전극의 저항, a-Si:H 층 저항, 실리콘 저항 등을 합친 값이고 이것은 태양전지 효율에 크게 영향 미치는 인자 중 하나이다. 시편 1의 직렬저항은 5.93 Ω 이고 시편 2의 직렬저항은 3.29 Ω 이다. 시편 1의 경우 AES에서 확인할 수 있듯이 시편 2보다 계면에 SiO_x가 더 많이 형성되어 있으며, Si이 ZnO:Al 층으로 확산되어 있는 것을 알 수 있다. 이런 계면산화와 Si 확산이 투명전극과 a-Si:H 층 간의 접촉저항에 영향을 미쳐 태양전지의 직렬저항을 증가시킨 것으로 판단되며 이것이 효율저하에 영향을 미친 것으로 보인다.

4. 결 론

이 연구에서 Ag/ZnO:Al/n type a-Si:H/p type c-Si/Al 구조의 이중접합 태양전지를 제작하였다. ZnO:Al 공정 시 높은 공정압력으로 스퍼터링 에너지를 줄여 계면조절 후 증착한 이중접합 태양전지의 효율이 6.81%에서 9.76%로 향상되었으며 ZnO:Al의 초기 증착조건을 달리하였을 때 ZnO:Al과 a-Si:H 간의 반응이 달라짐을 AES 분석법을 통하여 확인하였다. ZnO:Al 막 초기 증착시 높은 공정압력으로 seed 층을 형성 시켜주면 ZnO:Al 층으로 Si 확산과 Si 쪽으로의 O의 확산을 막아주게 되어 ZnO:Al과 a-Si:H에서 O의 반응이 적게 일어난다. 그 결과 계면에 SiO_x의 형성을 억제하여 효율향상에 기여하였다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(NO. 2008-N-PV12-P-02-3-120)

참 고 문 헌

1. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1991 (1998).
2. D. Rose, O. Koehler, N. Kaminar, B. Mulligan and D. King, in *Proceedings of IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Waikoloa, HI, May 2006)*, p. 2018.
3. T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge, T. Baba, T. Takahama, K. Wakisaka, S. Tsuda and S. Nakano, in *Proceedings of IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Waikoloa, HI, December 1994)*. p. 1219.
4. H. M. Branz, C. W. Teplin, D. L. Young, M. R. Page, E. Iwaniczko, L. Roybal, R. Bauer, A. H. Mahan, Y. Xu, P. Stradins, T. Wang and Q. Wang, *Thin Solid Films*, **516**(5), 743 (2008).
5. M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, C. Schubert, H. Angermann, E. Conrad and K. Maydell, *Thin Solid Films*, **515**(19), 7475 (2007).
6. E. Centurioni and D. Iencinella, *IEEE Electron Device Lett.*, **24**(3), 177 (2003).
7. E. Centurioni, D. Iencinella, R. Rizzoli and F. Zignani, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **51**(11), 1818 (2004).
8. H. Fujiwara and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 032112 (2005).
9. K. Maydell, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, E. Conrad, F. Lange and M. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**(9-20), 1958 (2006).
10. J. Pla, M. Tamasi, R. Rizzoli, M. Losurdo, E. Centurioni, C. Summonte and F. Rubinelli, *Thin Solid Films*, **425**(1-2), 185 (2003).
11. J. S. Christensen, A. G. Ulyashin, K. Maknys, A. Yu. Kuznetsov and B.G. Svensson, *Thin Solid Films*, 511- 512, 93 (2006).
12. K. Maknys, A. G. Ulyashin, H. Stiebig, A. Yu. Kuznetsov and B.G. Svensson, *Thin Solid Films*, 511-512, 98 (2006).