

실리콘 이종접합 태양전지의 Zn 확산방지층에 의한 TCO/a-Si:H 층간의 계면특성 변화

탁성주 · 손창식* · 김동환†

고려대학교 신소재공학과, *신라대학교 전자재료공학과

Changes in Interface Properties of TCO/a-Si:H Layer by Zn Buffer Layer in Silicon Heterojunction Solar Cells

Sung Ju Tark, Chang-Sik Son* and Donghwan Kim†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(2011년 5월 16일 접수 : 2011년 5월 30일 최종수정 : 2011년 5월 30일 채택)

Abstract In this study, we inserted a Zn buffer layer into a AZO/p-type a-si:H layer interface in order to lower the contact resistance of the interface. For the Zn layer, the deposition was conducted at 5 nm, 7 nm and 10 nm using the rf-magnetron sputtering method. The results were compared to that of the AZO film to discuss the possibility of the Zn layer being used as a transparent conductive oxide thin film for application in the silicon heterojunction solar cell. We used the rf-magnetron sputtering method to fabricate Al 2 wt.% of Al-doped ZnO (AZO) film as a transparent conductive oxide (TCO). We analyzed the electro-optical properties of the ZnO as well as the interface properties of the AZO/p-type a-Si:H layer. After inserting a buffer layer into the AZO/p-type a-Si:H layers to enhance the interface properties, we measured the contact resistance of the layers using a CTLM (circular transmission line model) pattern, the depth profile of the layers using AES (auger electron spectroscopy), and the changes in the properties of the AZO thin film through heat treatment. We investigated the effects of the interface properties of the AZO/p-type a-Si:H layer on the characteristics of silicon heterojunction solar cells and the way to improve the interface properties. When depositing AZO thin film on a-Si layer, oxygen atoms are diffused from the AZO thin film towards the a-Si layer. Thus, the characteristics of the solar cells deteriorate due to the created oxide film. While a diffusion of Zn occurs toward the a-Si in the case of AZO used as TCO, the diffusion of In occurs toward a-Si in the case of ITO used as TCO.

Key words interface, AZO, rf magnetron sputter, TCO, silicon heterojunction solar cells.

1. 서 론

실리콘 이종접합 태양전지에서 a-Si/c-Si 내의 계면 결합이 셀의 특성을 좌우하는 가장 중요한 요소로 보고되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이러한 a-Si/c-Si 내의 계면 결합뿐만 아니라 이종접합에서 반사방지막 및 전극으로 사용되는 a-Si 과 투명전도 산화막 간의 계면의 영향 또한 셀의 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾ 비정질 실리콘(a-Si) 박막의 경우 빛의 흡수에 의한 광 생성 전류에 기여하지 못하는 것으로 보고되고 있으므로 10 nm 이하의 얇은 두께를 유지해야 한다. 따라서 a-Si의 두께가 얇아질수록 투명전도 산화막이 태양전지에 미치는 영향은 더 중

요해지게 된다.

ZnO는 실리콘 이종접합 태양전지에 적용될 때 p-형 a-Si:H과의 계면에서의 문제들로 인해 개방전압(open circuit voltage, V_{oc}) 및 충전률(fill factor, FF)이 다른 TCO 재료들에 비해 낮은 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 이런 현상의 이유로는 다음 두 가지 원인이 보고되고 있다. 한 가지 원인으로서는 p-형 a-Si:H 증착시 ZnO 박막 표면의 흡착된 산소(O⁻)나 수분이 a-Si 층의 Si와 반응하여 계면에서 저항이 큰 SiO₂ 층을 형성하기 때문이다. 다른 이유로는 p-형 a-Si:H 증착시에 존재하는 수소가 ZnO 표면에 충돌하여 계면 근처에 형성된 집적층(accumulation layer)에 의해 에너지 장벽이 생기기 때문이다.⁹⁻¹²⁾

본 연구에서는 실리콘 이종접합 태양전지에 응용하기 위해 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Al이 2 wt.% 도핑된 AZO 박막을 제작하고, AZO의 전기 및 광학적 특

†Corresponding author
E-Mail : solar@korea.ac.kr (D. Kim)

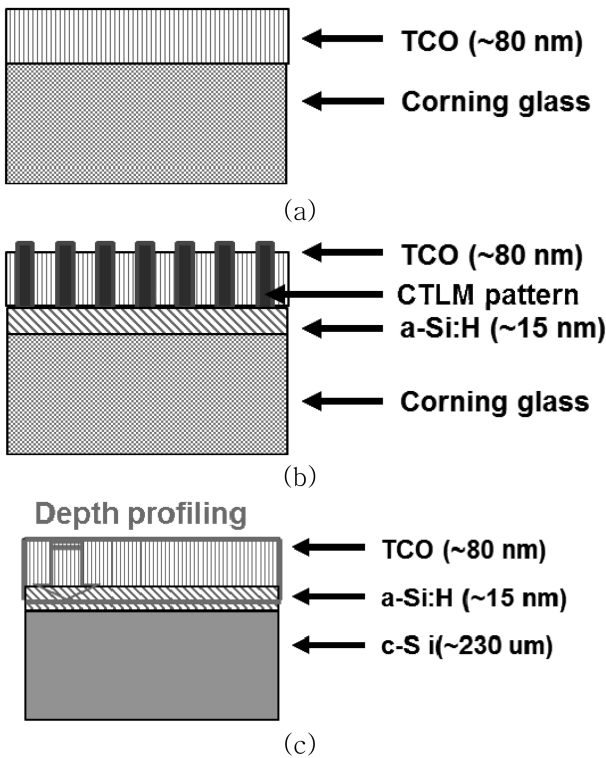


Fig. 1. Sample structures to measure (a) electro-optical properties of AZO(Zn_x) films, (b) contact resistance between AZO(Zn_x)/p-type a-Si:H layers, and (c) depth profiling of AZO(Zn_x)/ p-type a-Si:H layer interface.

성 및 AZO/p-형 a-Si:H 박막의 계면 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

AZO 박막의 전기 및 광학적 특성과 AZO/p-형 a-Si:H 박막 간의 계면특성을 분석하기 위하여 시편들은 Fig. 1(a), (b) 및 (c)와 같이 준비하였다. 세 종류의 시편들은 동시에 하나의 시편 홀더에 올려져서 같은 공정 조건으로 AZO박막이 증착되었다. (a)는 AZO 박막의 전기 및 광학적 특성을 분석하기 위하여 유리 기판 (Corning Eagle 2000) 위에 80 nm의 두께로 증착하였다. 증착 전 기판의 유기물을 제거하기 위해 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤 및 메탄올에 각각 3분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였고, 초청정수 (deionized water)로 10회 세척하였다. AZO 박막 증착을 위해서 Al이 2 wt.% 첨가된 ZnO:Al(98 : 2 wt.%, 99.99% purity; korea, SMC Inc) 타겟을 사용하였다. 기판과 타겟 간의 거리는 50 mm로 고정하였으며, rf 마그네트론 전력과 증착 압력은 각각 50 W 와 1.2 mtorr로 고정하였다. (b)는 AZO/p-형 a-Si:H 박막 내의 접촉 저항을 측정하기 위하여 만들어진 시편이다. 유리 기판 위에 p-형 a-Si:H 박막을 15 nm 두께로 증착하고, 저항 측정을 위한 CTLM (circular transmission line

Table 1. Deposition conditions of AZO and Zn thin films.

Target	AZO	Zn
Substrate temperature (°C)	130	RT
Sputtering pressure (mTorr)	1.2	2
Sputtering gas (Vol.%)	Ar, 20sccm	
rf power (W)	50	
Deposition thickness (nm)	80	5, 7, 10

model) 패턴을 리소그래피를 통하여 형성하였다. CTLM 패턴은 AZO가 증착된 후 아세톤에 의해서 제거(lift-off) 된다. (c)는 AZO/p-형 a-Si:H 박막 내의 계면을 깊이 방향으로 분석하기 위한 시편이다. n-형 c-Si 웨이퍼에 p-형 a-Si:H 박막을 15 nm 두께로 증착하고, 각각의 Zn 층과 AZO박막을 80 nm 두께로 증착하였다. AZO 박막과 AZO/a-Si 박막 사이에 Zn 층은 확산 방지막(diffusion barrier)으로 삽입하였으며, Zn 박막의 두께는 5, 7 및 10 nm로 변화시켰다. co-sputtering을 이용하여 첫 번째 증착 건 (deposition gun)에서 Zn 층을 증착한 후 두 번째 증착 건에서 AZO 박막을 연속으로 증착하였다. 시편 열처리는 급속 열처리(rapid thermal annealing, RTA) 장치를 통해 저 진공 상태에서 3분간 진행하였다. Table 1 은 실험을 위해 준비된 시편들의 증착 조건을 나타낸다.

우리 기관 위에 증착된 AZO 및 AZO/ Zn_x 박막의 전기적 상수를 계산하기 위해서 Hall 측정 장치와 4-point probe 방법을 이용하였다. AZO 박막의 광 특성은 UV-visible spectrophotometer(Perkin Elmer, Lamda35)를 사용하여 250~1100 nm 범위에서 측정하였다. TCO/p-형 a-Si:H 박막 내의 접촉저항은 CTLM 패턴을 이용하여 측정하였으며, TCO/p-형 a-Si:H 박막의 깊이 방향으로의 분석을 위해서 AES(auger electron spectroscopy) 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 AZO/p-형 a-Si:H 박막 계면의 특성 향상을 위해 Zn 확산 방지막을 두께 별로 삽입하였다. Zn 박막은 rf-마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 5, 7 및 10 nm로 증착하였으며, AZO 박막과 비교하여 실리콘 이종접합 태양전지의 투명전도 산화막으로서의 가능성을 논의하였다.

Fig. 2는 AZO 박막과 AZO/p-형 a-Si:H 층 사이에 삽입된 Zn 층의 두께에 따른 AZO/ Zn_x 의 전기적 특성을 보여준다. 증착된 AZO 박막의 비저항은 $8.51 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, AZO/p-형 a-Si:H 박막 사이에 확산 방지막인 Zn의 두께가 5, 7 및 10 nm로 증가할 때 비저항은 각각 9.18×10^{-4} , 8.95×10^{-4} 및 $8.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 큰 변화를 보이지 않는다. 이동도 및 운반자 농도도 큰 변화가 없으며, Zn의

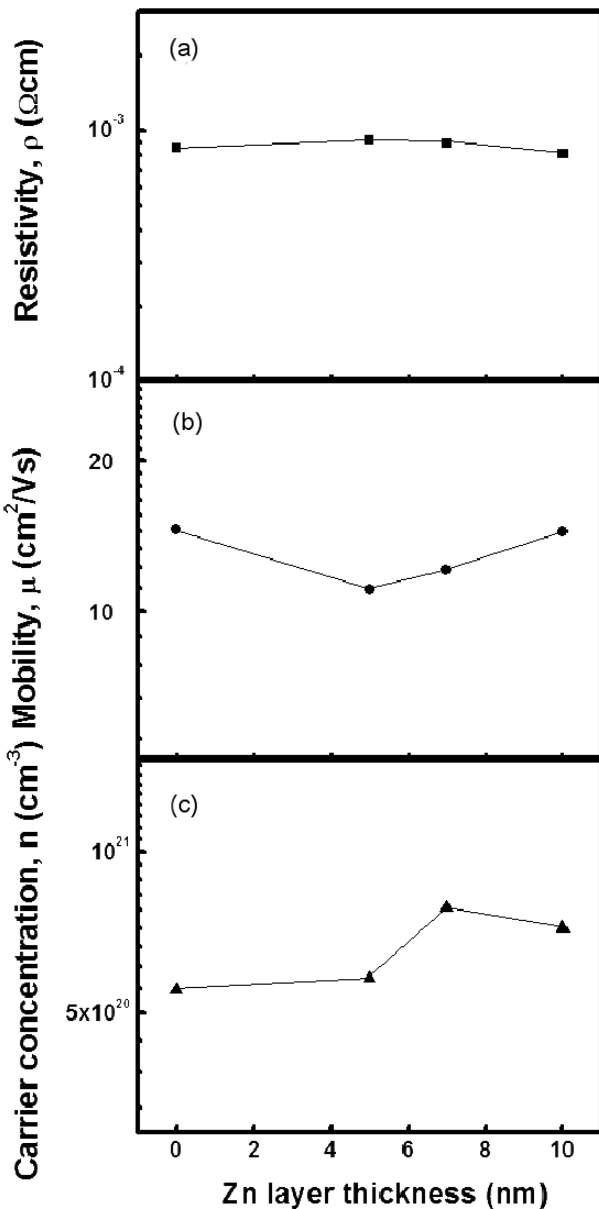


Fig. 2. Electrical (a) resistivity, (b) hall mobility and (c) carrier concentration as a function of the thickness of Zn buffer layer.

두께가 5 nm일 때 각각 $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $7.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이다.

Fig. 3은 유리 기판 위에 증착된 AZO 박막 및 AZO/ Zn_x 박막의 두께에 따른 광투과도와 반사도를 나타낸다. Zn 층이 포함된 AZO/ Zn_x 박막의 경우는 AZO 박막에 비해 광투과도가 가시광선 영역에서 크게 감소하였으며, AZO 박막의 평균 광투과도가 82.7% 인데 비해 AZO/ Zn_x 박막의 광투과도는 Zn 층의 두께가 증가 할수록 71.4%에서 61.9%까지 감소하였다. AZO/ Zn_x 박막의 반사도는 Zn 층의 두께가 증가 할수록 AZO 박막에 비해 단파장 영역에서는 감소하지만, 오히려 장파장영역에서는 증가하는 현상을 보였다. 급속열처리기를 이용하여 300°C에서 저

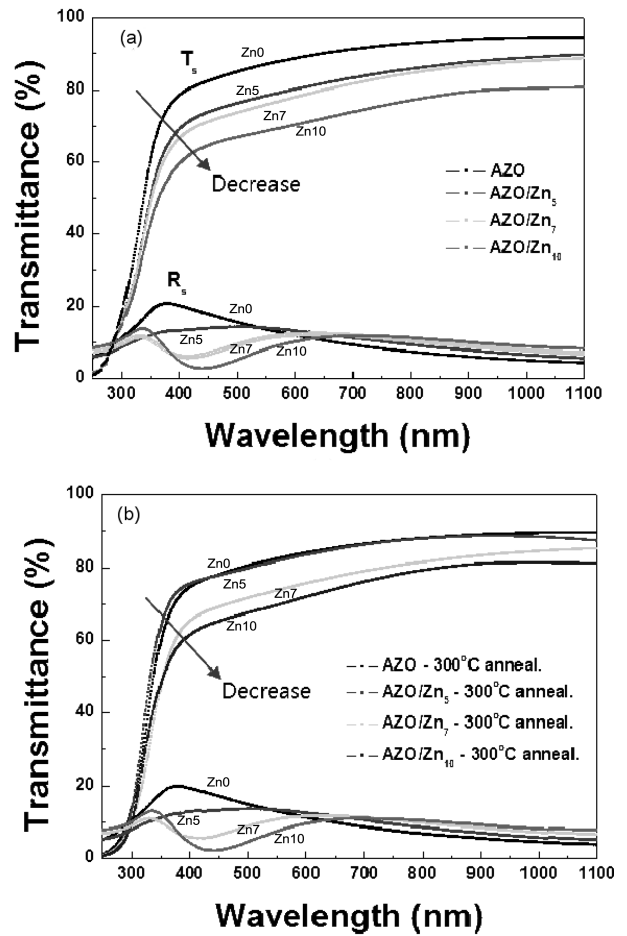


Fig. 3. Transmittance and reflectance at various AZO/ Zn_x ; (a) as. depo. and (b) anneal. (300°C).

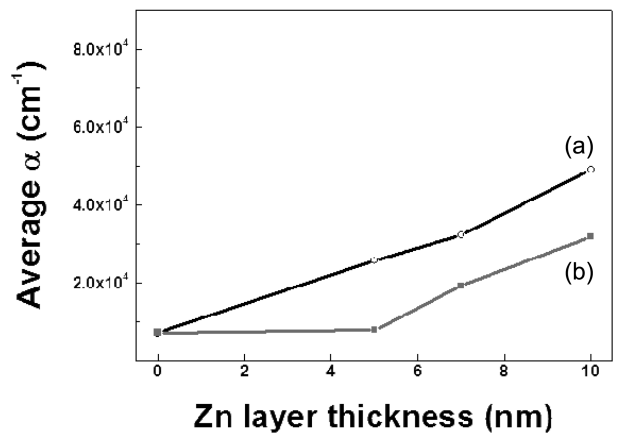


Fig. 4. Average absorption coefficient as a function of the thickness of Zn buffer layer deposited on AZO film; (a) as. depo. and (b) anneal. (300°C).

진공 열처리한 후의 박막의 특성을 분석해보면, 열처리 전의 AZO/ Zn_5 박막의 경우 평균 광투과도가 71.4%인데 비해서 열처리를 했을 경우 평균 광투과도가 83.3%로 크게

Table 2. Optical properties of rf sputtered AZO and Zn thin films.

Sample	AZO		AZO/Zn ₅		AZO/Zn ₇		AZO/Zn ₁₀	
	As depo.	After anneal.	As depo.	After anneal.	As depo.	After anneal.	As depo.	After anneal.
Average T (%)	82.7	83.6	71.4	83.3	69.3	75.3	61.9	71.9
Average R (%)	12.4	11.9	12.1	11.8	10.4	9.7	8.4	7.8
Average α (cm ⁻¹)	7151	7321	25770	7980	32383	23371	49100	31989

증가하고, 반사도는 감소한다. AZO/Zn_x 박막의 광투과도 감소는 AZO 박막과 Zn 확산 방지막에 의한 광 흡수 때문이다. 이는 Fig. 4에서 나타난 것과 같이 Zn 확산 방지막의 두께가 두꺼워질수록 광흡수 계수는 증가하며, 이는 광투과도의 감소를 야기한다.

흡수 계수 α 는 투과 및 반사 스펙트럼으로부터 구한 실험값을 사용하여 선단면의 반사손실을 보정하는 아래 관계식을 이용하여 구할 수 있다.¹³⁾

$$\alpha = (1/d)\ln[(1 - R)/T] \quad (1)$$

식에서 T와 R은 각각 투과도와 반사도를 나타내며, d는 박막의 두께를 나타낸다. 가시광 영역에서 입사되는 빛의 진동수는 ZnO 박막 내의 자유전하의 진동보다 크기 때문에 박막 내에는 마치 전자군이 없는 것과 같이 된다. 따라서 입사되는 빛은 통과되어 일반적인 유전체 물질과 같이 작용하고, 이상적인 흡수 계수는 0이 된다.¹⁴⁾ 그러나 실제 투명전도 산화막은 박막내의 자유전하가 진동함으로써 빛 에너지를 흡수하게 된다. 따라서 태양전지에서 투명전도 산화막의 가시광선 영역(400~800 nm)에서의 광투과도와 흡수계수 특성은 효율에 큰 영향을 미친다. AZO 박막의 가시광 영역에서의 평균 흡수계수는 $715 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 이나 5 nm 두께의 Zn 확산 방지막을 삽입했을 경우 $2577 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 로 크게 증가한다. 이는 Zn 확산 방지막의 두께 증가에 의한 Zn 박막의 흡수를 증가에 의한 것으로 사료된다. AZO/Zn_x 박막의 광투과도 감소와 반사도의 증가는 태양전지 제작시 단락전류 밀도(J_{sc})를 감소시켜 태양전지의 광변환 효율을 떨어뜨리는 원인이 되기 때문에 광특성 향상을 위한 연구가 계속되어야 할 것이다. Table 2는 AZO박막 및 AZO/Zn_x 층의 광학적 특성에 대한 가시광선영역(파장범위: 400~800 nm)에서의 평균값을 나타낸다.

Fig. 5는 CTLM 패턴을 이용하여 AZO/Zn_x 박막과 p-형 a-Si:H 박막 간의 접촉저항을 측정된 것이다. AZO 박막의 경우 AZO/p-a-Si:H 박막 내의 접촉저항이 $5.46 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}^2$ 이나 Zn 박막의 두께가 5, 7 및 10 nm로 증가할수록 접촉저항은 $2.17 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}^2$ 에서 $8.84 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}^2$ 로 감소한다. 급속열처리를 이용하여 저 진공 분위기에서 300°C, 3 min 간 열처리 하였을 때는 AZO/Zn_x 박막의 경우 접촉저항은 Zn 박막의 두께가 증가할수록

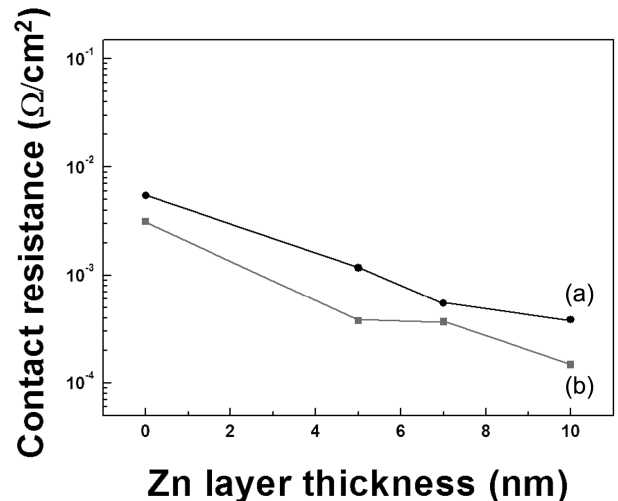


Fig. 5. Contact resistance between AZO/Zn_x and p-type a-Si:H as a function of the thickness of Zn buffer layer; (a) as. depo. and (b) anneal.(300°C).

$8.77 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}^2$ 에서 $5.47 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}^2$ 까지 감소한다. 이러한 열처리 후의 접촉저항의 감소 원인은 열처리에 의한 계면 특성의 향상 때문인데, AES 분석을 통해서 Zn와 O, Si의 확산이 저하된 효과에 기인한 것임을 알 수 있다. 접촉저항의 감소는 결과적으로 실리콘 이중접합 태양전지 제작시 직렬저항을 감소시키고, V_{oc} 와 FF를 증가시킨다.⁸⁾

Fig. 6은 AZO(Zn_x)/p-형 a-si:H/c-Si 기판구조의 AES 깊이 방향으로의 분석을 보여준다. 시편의 전면부인 ZnO:Al 층으로부터 스퍼터링 방법으로 ZnO:Al 층을 제거해 가면서 깊이 방향으로 AES 분광을 분석하였다. ZnO의 강도가 감소하고 실리콘의 강도가 증가하는 곳이 ZnO와 비정질 실리콘 간의 계면인 것을 알 수 있으며, 그림에서와 같이 Zn, O 및 Si 원소가 계면에서 확산되었을 알 수 있다. 이는 계면에서 SiO_x 생성으로 계면 특성이 저하되고, 실리콘 이중접합 태양전지에서 V_{oc} 와 FF를 떨어뜨리는 원인이 된다.

일반적인 AZO/a-Si:H 계면에서는 Zn와 O가 Si 쪽으로 확산되고, Si은 AZO 쪽으로 확산이 일어나서 계면에 SiO₂를 형성시킨다. AZO/Zn_x/a-Si:H 계면에서는 Zn와 O가 Si 쪽으로 확산되고, Si이 AZO 쪽으로 확산이 일어나서 계면에 SiO₂를 형성 시키지만 계면에서의 Zn의 양

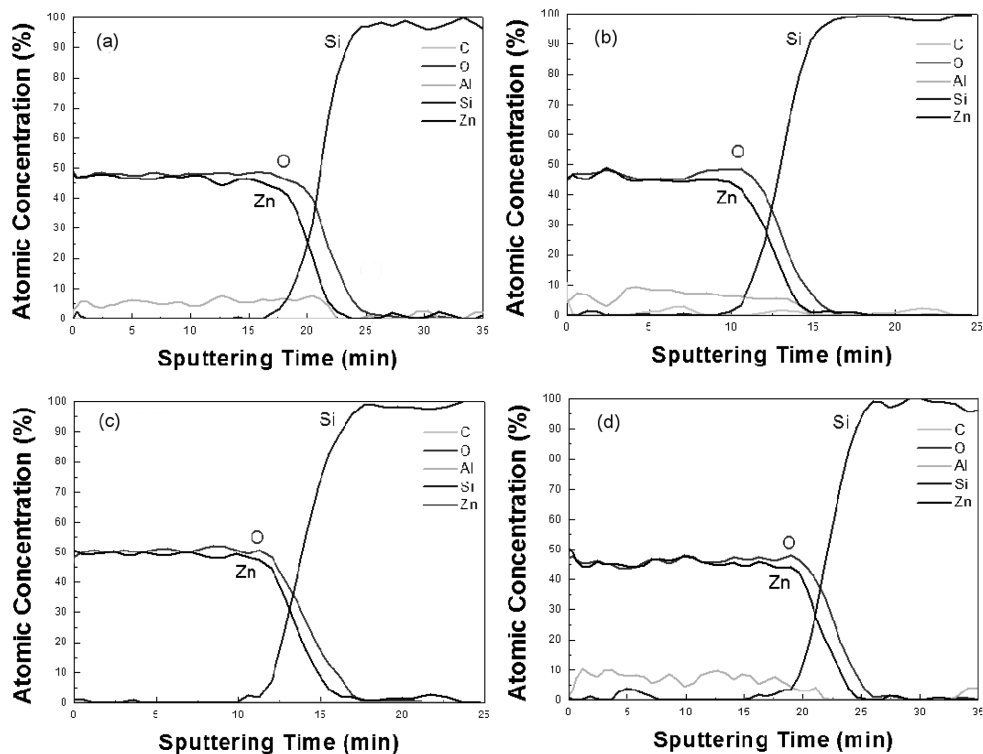


Fig. 6. AES depth profiling at various AZO/Zn_x; (a) AZO, (b) AZO/Zn₅, (c) AZO/Zn₇ and (d) AZO/Zn₁₀.

이 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 확산 방지막으로 삽입한 Zn에 기인한 것이며, O의 확산은 다소 줄어든 것으로 판단된다. 특히, Zn의 두께가 증가할수록 상호 확산 정도는 줄어드는 경향을 보인다. Zn 박막을 삽입한 경우에는 Fig. 2에서 보듯이 O의 확산이 어느 정도 억제되어 SiO_x의 형성이 감소되고 전기적 특성에는 큰 변화가 없지만, Fig. 3과 같이 광특성 저하를 통한 태양전지에서 J_{sc}의 감소를 가져오므로 광투과도의 증가 및 광흡수계수를 증가시키지 않으면서 계면에서의 확산을 방지하는 추가적인 확산 방지막에 대한 연구를 수행해야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 이종접합 태양전지에 응용하기 위해 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Al이 2 wt.% 도핑된 AZO 박막을 제작하고, AZO 박막의 전기 및 광학적 특성과 AZO/p형 a-Si:H 박막 내의 계면 특성을 분석하였다. 제작된 AZO 박막의 비저항은 $8.51 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 평균 광투과도는 82.7%이다. AZO(Zn_x)/p형 a-Si:H/c-Si 기판구조의 깊이 방향으로의 AES 분석을 통하여 AZO 박막에서 a-Si 방향으로 O 및 Zn가 확산되고, a-Si에서 AZO 방향으로 Si의 확산이 일어나 SiO_x가 생성되며, AZO/p형 a-Si:H 박막 계면에 확산 방지막으로

Zn 박막을 적용한 경우 광특성은 크게 감소하여 실리콘 이종접합 태양전지 제작 시 J_{sc}를 감소시킬 것으로 예상되나, 계면에서의 상호 확산을 감소시켜 접촉저항 감소로 인한 직렬저항의 감소와 V_{oc} 및 FF의 증가를 예상할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20104010100640, No. 20093021010010).

참 고 문 헌

1. E. Centurioni and D. Iencinella, IEEE Electron Device Lett., **24**(3), 177 (2003).
2. E. Centurioni, D. Iencinella, R. Rizzoli and F. Zignani, IEEE Trans. Electron Dev., **51**(11), 1818 (2004).
3. H. Fujiwara and M. Kondo, Appl. Phys. Lett., **86**, 032112 (2005).
4. K. v. Maydell, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, E. Conrad, F. Lange and M. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, **352**(9-20), 1958 (2006).
5. J. Pla, M. Tamasi, R. Rizzoli, M. Losurdo, E. Centurioni, C. Summonte and F. Rubinelli, Thin Solid Films, **425**(1-2), 185 (2003).

6. J. S. Christensen, A. G. Ulyashin, K. Maknys, A. Yu. Kuznetsov and B. G. Svensson, *Thin Solid Films*, **511-512**, 93 (2006).
7. K. Maknys, A. G. Ulyashin, H. Stiebig, A. Yu. Kuznetsov and B. G. Svensson, *Thin Solid Films*, **511-512**, 98 (2006).
8. M. G. Kang, S. J. Tark, J. Lee, C. S. Kim, D. Jung, J. C. Lee, K. H. Yoon and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(2), 120 (2011) (in Korean).
9. M. Kubon, N. Schultz, M. Kolter, C. Beneking and H. Wagner, in *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Amsterdam, Netherlands, April 1994) p. 1268.
10. M. A. Martinez, M. T. Gutierrez and C. Maffiotte, *Surf. Coating. Tech.*, **110**, 68 (1998).
11. M. Grunze, W. Hirschwald and D. Hofmann, *J Cryst. Growth*, **52**, 241 (1981).
12. E. Böhmer, F. Siebke and H. Wagner, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **358**, 210 (1997).
13. K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* **81**, 7764 (1997).
14. I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, R123 (1986).