

고효율 실리콘 박막태양전지를 위한 신규 수소저감형 비정질실리콘 산화막 버퍼층 개발

A Novel Hydrogen-reduced P-type Amorphous Silicon Oxide Buffer Layer for Highly Efficient Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells

강 동 원*
(Dong-Won Kang)

Abstract - We propose a novel hydrogen-reduced p-type amorphous silicon oxide buffer layer between TiO_2 antireflection layer and p-type silicon window layer of silicon thin film solar cells. This new buffer layer can protect underlying the TiO_2 by suppressing hydrogen plasma, which could be made by excluding H_2 gas introduction during plasma deposition. Amorphous silicon oxide thin film solar cells with employing the new buffer layer exhibited better conversion efficiency (8.10 %) compared with the standard cell (7.88 %) without the buffer layer. This new buffer layer can be processed in the same p-chamber with in-situ mode before depositing main p-type amorphous silicon oxide window layer. Comparing with state-of-the-art buffer layer of AZO/p-nc-SiOx:H, our new buffer layer can be processed with cost-effective, much simple process based on similar device performances.

Key Words : Amorphous silicon oxide, Hydrogen, TiO_2 , Buffer, Thin film solar cell

1. 서 론

실리콘 박막 태양전지는 기존의 시장의 중심축을 형성하고 있는 결정질 실리콘 태양전지에 대비하여 낮은 원재료 소비율 및 대면적화 가능성이라는 관점에서 장점이 많아 주목을 받고 있는 기술이다. 또한 적층구조의 구현을 통해서 단일접합 구조 대비하여 고효율을 추구할 수 있기 때문에 최근에도 소자 구조 및 소재 부분에서 진전이 이루어지며 여러 연구 결과들이 발표되고 있다[1]. 밴드갭과 흡광계수가 높은 소재인 비정질 실리콘(amorphous silicon, a-Si:H)은 주로 상부 전지에 적용되어 단파장 대역의 빛을 흡수하면서도 높은 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})을 달성하는 데에 유리하다. 비정질 실리콘 박막태양전지는 [Glass/SnO₂:F/p-i-n a-Si:H/Ag/Al]의 기본구조를 가지고 제작되며, 얇은 박막으로도 높은 광흡수를 위해 전면에 다양한 반사방지막이 적용될 수 있다. 특히 SnO₂:F 투명전극(n~2.0)과 p층 실리콘(3.5~5.0) 사이에서는 소재의 굴절률(n) 차이가 커서 빛의 반사율이 10%에 이르는 것으로 알려져 있다. 이는 빛의 흡수를 극대화해야 하는 박막태양전지에서는 매우 큰 손실이 된다. 이를 줄이기 위해서 TiO_2 (n=2.4~2.7) 소재를 주로 SnO₂:F 위에 코팅하여 굴절률 차이를 보완하여 반사도를 줄이는 연구가

진행되어 왔다 [2]. 그러나, 이어서 증착되는 p층 실리콘은 주로 PECVD를 통해 증착될 때 수소플라즈마를 동반하는데, 하부의 TiO_2 반사방지막이 수소플라즈마에 불안정하여 damage를 입히게 된다. 이를 위해 수소플라즈마에 안정한 ZnO를 얇게 (약 10 nm) 코팅하여 하부의 TiO_2 반사방지막을 보호하는 기술이 널리 이용되고 있다[2]. 게다가, ZnO와 p층 비정질 실리콘 물질이 이루는 계면에서 좋은 전기적 접촉을 이루기 위해서 주로 미세결정 실리콘(nanocrystalline silicon, nc-Si:H) 계열의 버퍼층이 주로 연구되어 왔다. 이 때문에 위에 언급된 소자 구조는 [Glass/SnO₂:F/ TiO_2 /ZnO/nc-Si:H/p-i-n a-Si:H/Ag/Al]의 다소 복잡한 구조로 개발되어 온 것이 사실이다[3]. 이렇게 발전되어 온 구조는 TiO_2 코팅 공정 외에 ZnO를 스퍼터링(sputtering) 하는 공정이 추가되어야 하며, 또한 p층 실리콘의 증착 전에 nc-Si:H를 CVD로 증착하는데 있어서 다량의 수소 희석으로 인해서 증착률이 저하되어 공정 시간이 많이 소요되는 측면이 있다. 실제 공정 및 양산을 고려할 때, 이는 공정 step 및 시간을 증가시켜 생산성을 악화시키는 측면도 있는데, 본 연구는 이를 해결하기 위하여 신규 버퍼층을 개발하도록 진행되었다.

본 연구에서는 수소 저감형 p형 비정질실리콘 산화막을 개발하여 위의 조건을 모두 만족시킬 수 있도록 진행되었다. 버퍼층이 없는 경우 대비하여 매우 효율적인 박막태양전지의 출력 특성이 얻어졌으며, 최근 ZnO/nc-Si:H 버퍼층 구조를 갖는 태양전지의 특성과 견줄 수 있는 특성을 보여주었다. 그러면서도 공정이 매우 간단해지며 빠르게 진행되고 공정비용을 저감할 수 있다는 것이 본 연구에서 개발된 수소 저감형 버퍼의 장점이 된다.

* Corresponding Author : Dept. of Solar & Energy Engineering, Cheongju University, Korea.

E-mail: kang@cju.ac.kr

Received : September 1, 2016; Accepted : September 22, 2016

2. 실험

신규 버퍼층은 기존의 p층(p-type a-SiO_x:H) 박막의 공정 조건을 기초로 하여 제작되었다. 실리콘 박막태양전지의 p-i-n 구조에서 윈도우 층을 담당하는 p층 비정질실리콘 산화막은 H₂, SiH₄, B₂H₆, CO₂ gas 들을 조합하여 PECVD로 제작되며 높은 밴드갭 및 높은 전도도를 확보하기 위하여 높은 수소희석 비율(H₂/SiH₄=30)을 유지하며, alloy를 만들기 위해 CO₂/SiH₄=1.2, B₂H₆/SiH₄=0.016의 조성이 최적화되어 증착에 이용되었다. 반면에, 신규로 제작된 수소 저감형 버퍼층은 H₂/SiH₄=0 으로 셋팅하여 의도적으로 수소를 전혀 흘리지 않게 제작되었다. 또한 CO₂/SiH₄=0.58, B₂H₆/SiH₄=0.024로 설정하여 CO₂ gas의 양을 낮추고 B₂H₆의 양을 늘려 적정 투과율 및 높은 전도도를 유지하고자 하였다. 박막의 제작은 극저온(100도)에서 이루어졌으며, 이 박막의 밴드갭, 결정상 분석, 전도도 등의 박막특성을 분석하였다.

신규 버퍼층의 특성을 검증하기 위하여 소자 제작이 따로 진행되었고, p형, n형 도핑층은 모두 SiO:H를 이용하여 기생 흡수 손실을 최소화하도록 하였다. 소자 구조는 [Asahi VU (glass/SnO₂:F)/TiO₂/new p-buffer/p-a-SiO:H (12nm)/i-a-SiO:H (100nm)/n-nc-SiO:H(40nm)/AZO (50nm)/Ag/Al]로 제작되었다.

3. 실험결과 및 토의

서론에서 기술된 바와 같이, 수소 저감형 버퍼를 제작하기 위하여 본 연구에서는 P층 조건을 기초로 해서 H₂/SiH₄ 비율을 30에서 0으로 감소시켜 수소희석을 전면적으로 배제하였다. 이는 밴드갭의 저하를 불러일으킬 것이며, 또한 부분적으로는 박막의 결합밀도를 증가시킬 수 있다. 따라서 결합밀도 증가에 영향을 주는 CO₂/SiH₄ 비율을 1.2에서 0.58로 감소시켜 산소로 인한 결합형성 요인을 감소시키도록 하였다. CO₂/SiH₄ 비율의 감소와 더불어 B₂H₆/SiH₄의 증가로 박막의 전도도는 많이 상승할 것으로 예상된다.

그림 1은 VHF-PECVD (60 MHz)으로 증착한 신규 수소 저감형 버퍼의 전도도와 밴드갭을 일반적인 p층의 그것과 비교하여 도시한 그래프이다. 실험 전에 예상했던 바와 같이, 전도도는 6×10⁻⁹ S/cm에서 6×10⁻⁷ S/cm 으로 100배 증가되었다. 이 전도성 향상은 CO₂ 희석을 감소시키면서도 B₂H₆ 희석을 증가시킨 결과가 된다. 반면 밴드갭 관점에서는 일반 p층의 그것 (1.97 eV) 보다 낮은 1.85 eV로 나타났다. 수소희석이 제거되고, CO₂ 희석을 마저 감소했기 때문에 밴드갭이 감소한 것으로 볼 수 있는데, 그림에도 불구하고 1.85 eV라면 일반적인 비정질 실리콘(1.7 eV) 보다 매우 높은 수준이기 때문에 매우 얇은 버퍼층의 특성상, 전면 전극에 코팅되어도 광학적 손실은 크지 않을 것으로 판단된다. 또한, 우리 그룹의 사전연구결과에서는 수소 저감형 비정질 실리콘을 버퍼로 이용했을 때에도 태양전지의 전체적인 특성 향상이 있었기 때문에 [4], CO₂ 희석이 추가된 본 연구의 신규 버퍼층을 이용할 경우에는 최종적으로 더 높은 전류값의 확보가 기대된다.

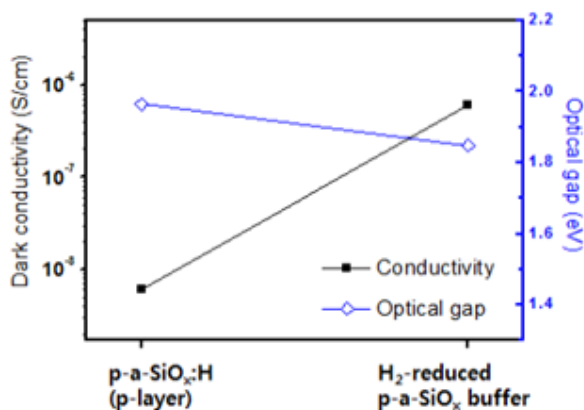


그림 1 제작된 신규 수소 저감형 비정질 실리콘 산화막 버퍼층(H₂-reduced p-a-SiO_x buffer)의 전도도와 광학적 밴드갭 특성 (일반적인 p-layer 와의 비교)

Fig. 1 Dark conductivity and optical gap of fabricated novel hydrogen-reduced H₂-reduced p-a-SiO_x buffer (compared with conventional p-layer)

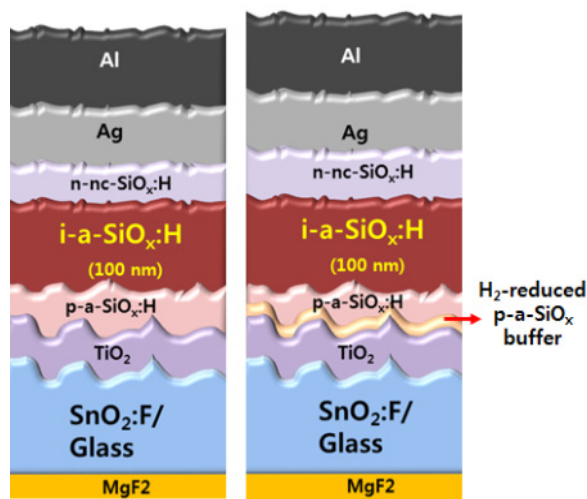


그림 2 제안된 신규 버퍼층의 검증을 위한 박막태양전지의 구조. 좌측은 표준 구조 및 버퍼가 없는 reference, 우측은 수소 저감형 버퍼가 약 5 nm 증착된 신규 구조

Fig. 2 Proposed thin film solar cell structures with the new buffer. The left one is the reference cell structure without the new buffer whereas the new device structure with H₂-reduced p-a-SiO_x buffer of about 5 nm.

그림 2는 제작된 박막태양전지들의 구조를 보여주고 있다. 먼저, 버퍼층이 없이 제작된 표준 태양전지가 좌측에 도시되어 있으며, 우측에는 본 연구에서 제안한 신규 수소 저감형 버퍼층이 적용된 박막태양전지의 구조를 보여주고 있다. 박막태양전지는 광흡수층이 실리콘 산화막으로 제작되었으며 이는 밴드갭이 1.85

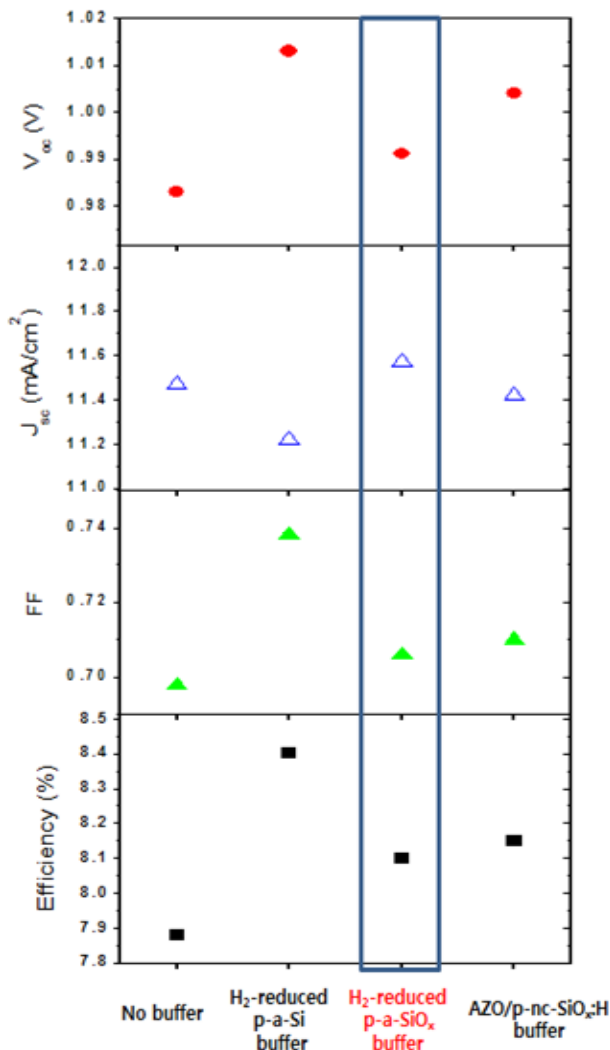


그림 3 신규 제안된 수소 저감형 p층 버퍼를 이용하여 제작된 박막태양전지의 출력 특성 및 다른 버퍼 층들을 갖는 태양전지의 출력 특성과의 비교

Fig. 3 Output performances of the fabricated thin film solar cells employing the new p-buffer and other conventional p-layers reported to date

eV로 높아서 적층형 구조의 태양전지의 최상부층으로 사용되기에 매우 적합하게 설계되어 있다. 단일접합이든 적층형 접합 구조이든 본 실리콘 산화막 태양전지는 최상부층으로서 Asahi 기관에 먼저 증착되기 때문에 본 신규 수소 저감형 버퍼층의 검증에 적합한 태양전지라고 할 수 있다.

그림 3을 보면, 제작된 태양전지의 출력 특성이 함께 제작된 reference 태양전지와 더불어, 사전 연구결과에서 보고된 다른 버퍼를 탑재한 소자 결과들과 함께 총체적인 비교를 위해 도시되어 있다. 먼저 TiO₂ 반사방지막과 p층 사이에 버퍼가 없는 비정질실리콘 산화막 박막태양전지 (No buffer)의 경우 7.88 %의 변

환 효율($V_{oc}=0.983$ V, $J_{sc}=11.47$ mA/cm², FF=69.8%)을 보여주었다. 그런 반면, 본 연구에서 제안한 수소 저감형 비정질실리콘 산화막을 적용하였을 경우의 출력 특성은 8.10 %의 변환 효율 ($V_{oc}=0.991$ V, $J_{sc}=11.57$ mA/cm², FF=70.6 %)을 보여주었다. 약 2.8 % 정도 향상된 변환 효율은 모든 항목(V_{oc} , J_{sc} , FF)에서의 증가 때문인데, 주로 V_{oc} 와 FF의 증가분이 더 크다. 버퍼가 적용되지 않은 레퍼런스 태양전지의 경우, p층이 TiO₂ 반사방지막 위에 직접 증착되는 구조를 갖는다. P층 공정에서 수소플라즈마를 동반하기 때문에 TiO₂에서 산소 결합이 약해져 탈착되게 되는데 [5], 이 산소가 플라즈마 증착 중에 p층으로 유입이 되어 p형 도핑의 활성화 에너지를 키우게 된다. 이는 V_{oc} 의 감소를 불러올 수 있게 되는데, 본 연구에서 제안된 수소 저감형 버퍼층을 이용하였을 경우 V_{oc} 가 약 10 mV 가량 증가되는 모습은 버퍼층으로의 역할을 통해서 하부의 TiO₂층이 받을 수 있는 수소플라즈마로부터의 damage를 줄이는데 기여했다고 볼 수 있다. 또한, n형 물질인 TiO₂층과 p층 실리콘이 접합을 이루는 계면에서 pn접합 현상에 의해 p층으로도 공핍영역이 생성되는데 이는 광흡수에 의해서 발생된 전자와 정공이 분리되는 과정에서 p층까지 온 정공들이 TiO₂ 층으로 이동하는데에 저항성분으로 작용하여 직렬 저항을 높이고 FF를 저하시킬 수 있다 [4]. FF 관점에서도 수소 저감형 버퍼층을 적용하였을 시에 FF의 상승을 불러일으켰는데, 이 역시 버퍼층의 역할을 통해서 이루어진 것으로 평가된다.

이를 우리 그룹에서 발표한 사전 연구결과들과 비교해 보고자 한다. 먼저, 최근 학계에 보고된 최신 구조인 AZO/p-nc-SiO_x:H 버퍼층과 본 연구에서 제안한 수소 저감형 버퍼층의 소자 적용시 출력 특성에 대해서 비교해 보고자 한다. 최신 구조인 AZO/p-nc-SiO_x:H 버퍼층을 활용한 태양전지의 출력 특성의 경우, 8.15 %의 변환 효율($V_{oc}=1.004$ V, $J_{sc}=11.42$ mA/cm², FF=71.0 %)으로써 수소 저감형 버퍼를 이용한 태양전지의 특성과 거의 유사한 수준이다[4]. V_{oc} 와 FF가 약간 더 높은 수준을 보여주지만 이는 AZO/p-nc-SiO_x:H가 15 nm 수준으로 수소 저감형 버퍼층 (5 nm)에 대비하여 3배 정도 두꺼워서 하부의 TiO₂층이 받을 수 있는 수소플라즈마로부터 더 자유로웠기 때문에 V_{oc} 와 FF의 손실이 더 작게 나타난 결과로 볼 수 있다. 그러나 수소 저감형 버퍼를 이용한 경우가 버퍼층이 더 얇게 구성되기 때문에 전면에서의 광손실이 적어서 전류 측면에서는 약간 더 높게 나타나는 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 전반적인 출력 값은 매우 유사한 수준이다. 그렇지만, 본 연구에서 제안한 수소 저감형 버퍼층은 최신 구조인 AZO/p-nc-SiO_x:H 버퍼층 대비해서 공정 상에서 단가 및 공정 시간 부분에서 월등하게 유리한 측면들이 있다. AZO를 증착하기 위해서 스퍼터링 공정을 배제시킬 수 있으며 이를 통해 AZO 소재의 단가도 저감시킬 수 있다. 또한 후속으로 p-nc-SiO_x:H 증착 공정의 경우, 미세결정 성분(nc-Si:H)을 형성하기 위해서 플라즈마 증착 시에 매우 높은 수소희석을 사용해야 하는데 이는 증착물의 급격한 저하를 동반하기 때문에 공정시간이 매우 증가하게 된다. 또한, AZO가 수소플라즈마에 안정적이라고 알려져 있지만, 어디까지나 TiO₂ 대비 상대적으로 우수하다고 판단할 수 있는 부분이다. AZO/p-nc-SiO_x:H 버퍼층 대신 수소 저감형 비정질실리콘 버퍼를 이용하였을 때, V_{oc} (1.013 V) 및 FF

(0.738)가 더 높게 나타나는 결과에 기반하면, AZO 소재도 수소 플라즈마에서 자유롭다고 보기 어렵기 때문이다. 이러한 관점에서, 본 연구에서 제안하는 수소 저감형 비정질실리콘 산화막 버퍼층은 상기 공정 상에서의 여러 가지 장점들 (공정시간 단축, 공정 단가 저감, 계면 보호)을 갖는 특성을 보여주며 또한 소자의 성능이라는 측면에서도 최신 구조인 AZO/p-nc-SiO_x:H 버퍼층 대비해서 거의 차이가 없는 수준이다. 이를 본다면, 실리콘 박막 태양전지의 제작에서 반사방지막을 전면 적용할 시에, 그를 보호하는 코팅 박막이 핵심 이슈가 되는데 신규 수소 저감형 버퍼층의 적용을 통해서 계면을 보호하면서도 기존 기술 대비하여 효율적으로 양산에 적용될 가능성이 높다고 판단하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 박막 실리콘 태양전지에서 전면 전극위에 주로 반사방지막으로서 적용되는 TiO₂를 수소플라즈마로부터 보호하면서도 소자의 성능을 희생시키지 않는 신규 수소 저감형 비정질실리콘 산화막 버퍼층을 제안하였다. 박막의 특성은 기존의 p층 특성과 비교할 때, 신규 버퍼층은 밴드갭이 약 0.12 eV 정도 낮은 특성을 갖지만, 전기적 전도도에서는 100배 정도의 높은 특성을 보여주었다. 이 버퍼층을 박막태양전지에 적용 시 버퍼층이 없는 레퍼런스 태양전지 대비하여 효율의 향상(7.88 → 8.10 %)을 보여주었다. 또한 기존에 보고된 최신 버퍼층(AZO/p-nc-SiO_x:H)과 비교해서 불 때에 변환 효율은 유사한 특성을 보여주면서도 실제 양산 공정에서 장점이 될 수 있는 공정시간 단축, 공정 단가 저감 뿐만 아니라 소자의 계면을 보호하는 본래의 목적에서도 부족함이 없는 모습을 보여주었다.

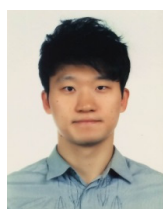
References

- [1] B. Cai, X. Li, Y. Zhang and B. Jia, "Significant light absorption enhancement in silicon thin film tandem solar cells with metallic nanoparticles", *Nanotechnology*, vol. 27, No. 19, pp. 195401-1-195401-10, 2016.
- [2] T. Fujibayashi, T. Matsui, M. Kondo, "Improvement in quantum efficiency of thin film Si solar cells due to the suppression of optical reflectance at transparent conducting oxide/Si interface by TiO₂/ZnO antireflection coating", *Applied physics letters*, vol. 88, pp. 183508-1-183508-4, 2006.
- [3] S. Baek, J. Lee, Y.-J. Lee, S. Iftiqar, Y. Kim, J. Park, J. Yi, "Interface modification effect between p-type a-SiC:H and ZnO:Al in p-i-n amorphous silicon solar cells", *Nanoscale Res. Lett.* vol. 7, pp. 1-5, 2012.
- [4] D.-W. Kang, A. Chowdhury, P. Sichanugrist, M. Konagai, "Light Management of a-SiO_x:H Thin Film Solar Cells with Hydrogen-reduced P⁺ Buffer at TiO₂/p-layer

Interface, *Solar Energy Materials & Solar Cells*", vol. 143, pp. 296-301, 2015.

- [5] Y. Chiba, K. Kashiwagi, H. Kokai, "Plasma surface treatment effect of TiO₂ thin film", *Vacuum*, vol. 74, pp. 643-646, 2004.

저 자 소 개



강 동 원 (Dong-Won Kang)

2007년 서울대학교 전기공학부 학사
 2013년 서울대학교 대학원 전기컴퓨터
 공학부 박사
 2013~2015년 동경공대 물리전자공학부
 박사 후 연구원
 2015년~현재 청주대학교
 태양광에너지공학과 조교수.
 E-mail : kang@cju.ac.kr