

비정질 실리콘 태양전지에서 투명전도막/p층 계면 특성분석

이지은*, 이정철, 오병성, 송진수, 윤경훈

The characteristic analysis of TCO/p-layer interface in Amorphous Silicon Solar cell

JiEun Lee*, Jeong Chul Lee, ByungSunng O, Jinsoo Song, and Kyung Hoon Yoon

Abstract 유리를 기판으로 하는 *superstrate pin* 비정질 실리콘 태양전지에서 전면 투명전도막(TCO)과 p-층의 계면은 태양전지 변환효율에 큰 영향을 미친다. 면투명전도막(TCO)으로 현재 일반적으로 사용되는 ZnO:Al는 SnO₂:F 보다 전기,광학적으로 우수하고, 안개울 (Haze)높으며, 수소 플라즈마에서 안정성이 높은 특징을 갖고 있다. 그래서 박막 태양전지의 특성향상에 매우 유리하나, 태양전지로 제조했을 때, SnO₂:F보다 충전율(Fill Factor:F.F)과 V_{oc}가 감소한다는 단점을 가지고 있다. 본 실험실에서는 SnO₂:F의 F.F가 72%이 나온 반면 ZnO:Al의 F.F는 68%에 그쳤다. 이들 원인을 분석하기 위해 TCO/p-layer의 전기적 특성을 알아 본 결과, SnO₂:F보다 ZnO:Al의 직렬저항이 높게 측정되었다. 이러한 결과를 바탕으로 p-layer에 R=(H₂/SiH₄)=25로 변화, p- μ C-Si:H/p a-SiC:H 로 p-layer 이중 증착, p-layer의 boron doping 농도를 증가시키는 실험을 하였다. 직렬저항이 가장 낮았던 p- μ C-Si:H/p a-SiC:H 인 p-layer 이중 증착에서 V_{oc}는 0.95V F.F는 70% 이상이 나왔다. 이들 각 p층의 E_a(Activation Energy)를 구해본 결과, μ C-Si:H의 E_a가 가장 낮은 것을 관찰 할 수 있었다.

Key words a-Si:H(비정질 실리콘), thin-film(박막), Solar cell(태양전지), Fill Factor(충진율), barrier(장벽)

* 한국에너지기술연구원 태양전지센터

■ E-mail : rbc07@nate.com ■ Tel : (042)860-3069 ■ Fax : (042)860-3133

subscripts

TCO : Transparent Conducting Oxides

V_{oc} : Open Circuit Voltage

F.F : Fill Factor(충진율)

E_a : Activation Energy

1. 서론

일반적인 비정질 실리콘 박막 태양전지는 *Glass/TCO/pin/metal* 구조를 이루고 있다. 태양전지에서 각 층의 물성, 그리고 투명전도막 (TCO: Transparent conducting Oxides)과 p층의 계면, p층과 i층의 계면 역시 태양전지의 V_{oc}(open circuit Voltage)와 J_{sc}(short circuit current density) 그리고 충전율 (F.F: Fill Factor)에 많은 영향을 주고 있다.

TCO는 *superstrate pin* 태양전지에서 전기적-광학적으로 큰 역할을 하고 있다. TCO에는 ITO, SnO₂:F, ZnO:Al 등 여러 종류가 있다. 그 중 많이 연구 되고 있는 ZnO:Al은 전기적, 광학적 특성이 우수하고, 빛의 회절을 나타내는 안개울(Haze)이 높다. 그리고 가장 중요한 장점은 H₂-plasma에 안정하다는 것이다. 그러나 이러한 우수한 장점에도 불구하고, 태양전지를 제조 하였을 때 창문층인 p a-SiC:H와의 접합문제에 의해서 F.F 와 V_{oc}가 감소한다는 단점을 갖고 있다.^{1,2)} 이러한 원인은 명확하게 밝혀 지지 않아 많은 연구가 이루어지고 있다. 연구 되고 있는 원인중의 하나로 ZnO:Al의 diode factor가 낮아 p a-SiC:H와 접합 시 직렬저항을 생성시킨다고 보고되어 지고 있다.⁴⁾ 이러한 문제를 해결하기 위해서 TCO와 p층 사이에 Ge를 삽입하여 개선하였다고 보고하고 있다. 그리고 SiO와 element Zn가 ZnO:Al와 p a-SiC:H 계면에서 생성되어 재결합 손실이 발생하는 것이라고 보고하고 있다.³⁾

본 연구에서는 이러한 연구들을 바탕으로 p a-SiC:H의 물성을 변화시켜 ZnO:Al/p a-Si:H의 계면 문제의 원인을 분석하고, 그에 따라 태양전지로 제조 하여 계면에 따른 태양 전지 특성인 V_{oc}, 와 F.F의 관계를 분석한다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 제조된 *superstrate p-i-n* 비정질 실리콘 박막 태양전지의 단면구조를 나타낸 것이다. 태양전지의 전면 TCO로 SnO₂:F (Asahi-U)와 ZnO:Al를 각각 사용하였다. ZnO:Al은 유,무기물 세척을 한 Corning 1737 유리기판 위에 rf 마그네트론 스퍼터링법을 통하여 증착한 후 1% HCl 용액에서 수십 초 간 습식 식각하여 표면을 텍스처링(texturing)하였다. *Pin* 실리콘 박막 증착을 위해 다 반응실 PECVD 장치를 이용하였으며, p층은 SiH₄, H₂, B₂H₆, CH₄가스를 이용해 증착하였으며 p μ c-Si:H 증착시 H₂/SiH₄ 비를 180이상으로 증가시켰다. i층은 60MHZ VHF CVD를 이용하였으며 H₂/SiH₄비를 약 8로 유지하였다. 실리콘 박막 증착중 기판의 온도는 250°C 이하로 유지하였으며 후면 전극으로는 Ag를 사용하였다. 본 연구에서 제조된 태양전지의 면적은 0.25cm²로 후면 Ag 전극을 이용해 define 하였다. 제조된 태양전지의 I-V 특성은 쏘라 시뮬레이터(WACOM, 일본)를 이용해 AM 1.5,

100mW/cm²에서 측정하였다.

표 1은 실험에 사용된 p층의 물성 및 증착조건을 나타낸 것이다.

*p-i-n*을 제조하기 위해 다 반응실 PECVD 장치를 이용하였으며, p층 증착 시 13.56MHz PECVD를 통하여 H₂, SiH₄, CH₄, B₂H₆를 이용하여 제조하였다. 변화시킨 p층 물성은 Table1에서 보는바와 같다. 그리고 intrinsic은 60MHz VHF CVD를 이용하였으며, R(H₂/SiH₄)=8로 고정하였다. 그리고 n층으로는 13.56MHz PECVD 장치로 H₂, SiH₄, PH₃를 이용하여 증착하였고, 후면전극으로는 evaporator를 통해 0.25cm² 면적으로 Ag를 증착하였다. 본 연구를 하기 위해서 p층을 제외한

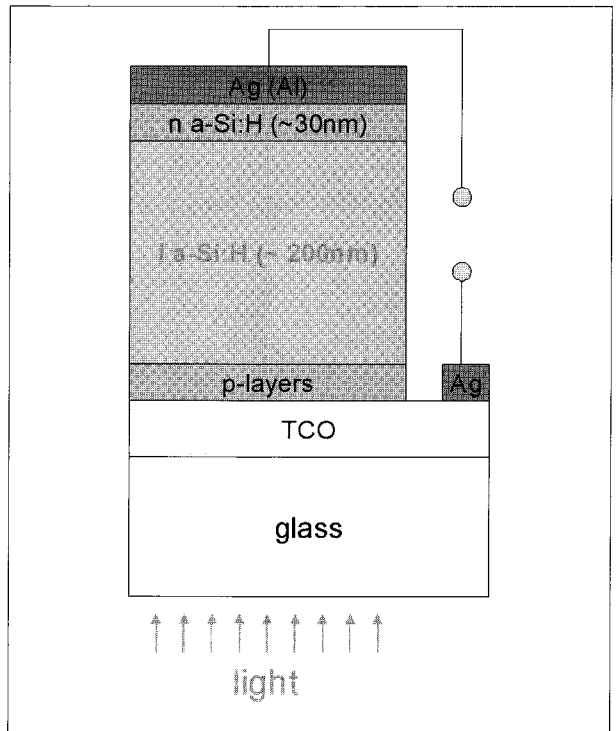


Fig.1 Structure of *pin a-Si:H* thin-film solar cells: Except TCO and p-layers, the cells have same structure and processes

ZnO:Al과 i, n층 및 후면 전극은 동일하게 제조 하였다. 제조된 태양전지는 dark IV와 Solar Simulator (WACOM, Japan)

Table 1. Materials and hydrogen dilution of p-layers

	material	R(H ₂ /SiH ₄)
p-1	μ c-Si:H	180
p-2	B ₂ H ₆ profiling	1
p-3	a-SiC:H	1
p-4	High H ₂ dilution	25

AM 1.5, 100mW/cm²를 이용하여 F.F, V_{oc}, J_{sc} η(효율) 측정하였다. 그리고 TCO/p층/Ag 구조를 dark IV를 이용하여 직렬저항을 관찰 하였다. 그리고 XPS를 통해서 계면을 관찰 하였다.

그리고 각 p층의 E_a(Activation Energy)를 알아보기 위하여 유리기판 위에 p층만 증착시켜 co-planer mask를 통해 conductivity를 측정하였다. 그리고 아래 식을 이용하여 E_a를 도출해 냈다.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT}$$

- σ : conductivity
- σ₀ : coefficient
- k : Boltzmann constant
- T : Temperature

3. 결과 및 고찰

3.1 전면 투명전도막에 따른 a-Si:H 태양 전지 특성 비교

그림2(a)는 SnO₂:F와 ZnO:Al를 TCO로 한 태양전지의 전기적인 특성들을 비교한 것이다. V_{oc}는 ZnO:Al가 0.94V, SnO₂:F가 0.92V로 ZnO:Al가 높은 값이 나온 반면에 F.F는 ZnO:Al가 SnO₂:F보다 10%정도 낮은 값을 보였다. 이러한 문제의 원인을 분석해본 결과, TCO/p의 계면 저항이 그림2(b)에서 보는 바와 같이 ZnO:Al가 SnO₂:F보다 저항이 높은 값이 나오는 것을 확인 할 수 있었다.

그리고 이 TCO를 ZnO:Al와 SnO₂:F로 한 기준 태양전지를 온도에 따라서 그 효율과 직렬저항을 측정 했다. 그 결과 F.F의 경우 온도가 올라 갈수록 SnO₂:F는 변화가 없다가 333K에서 감소하는 경향을 보였고, ZnO:Al는 357K까지 F.F가 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. ZnO:Al의 F.F가 증가하는 시점에서 직렬저항을 관찰 했을 때 그 값이 감소하는 모습을 보였다.

기준 전지의 결과를 종합해 보면 직렬저항과 F.F가 관계가 있는 것을 알 수 있었다. 직렬저항이 높으면, F.F가 감소한다는 것을 예측 할 수 있었다.

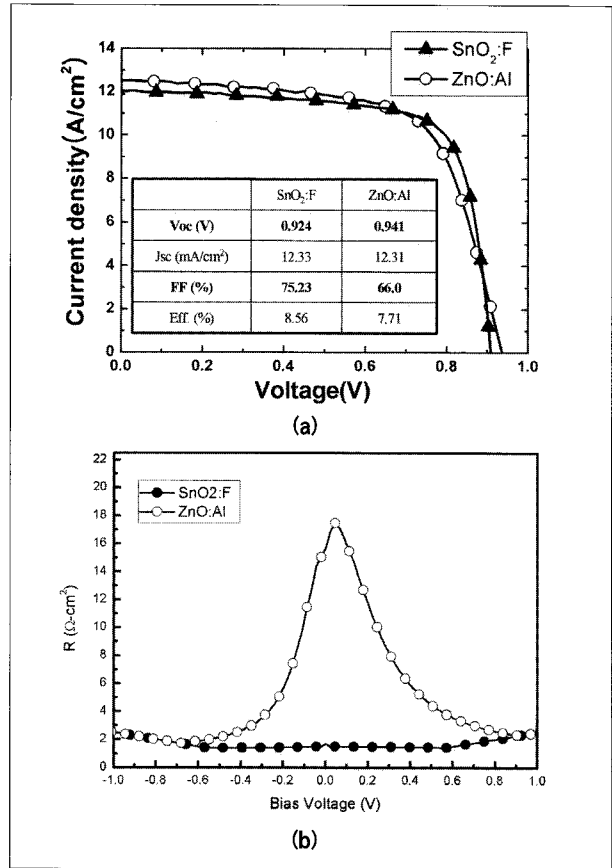


Fig. 2 (a) The illuminated I-V curve, (b) The contact resistance of a-Si:H solar cell with different TCO

3.2 TCO/p 구조의 계면특성분석

p층에 따른 직렬저항을 명확하게 하기위해 TCO/p층 구조로 제작하여 그리고 계면에 대한 분석은 XPS, dark IV를 이용하였다. 다른 문헌에서는 TCO/p 층의 계면 저항의 원인이 ZnO:Al에 accumulation layer가 형성된 것이라고 보고하고 있다. 이것은 XPS data를 통해서 p a-Si:H를 증착될 때 포함되는 H₂의 영향에 의해서 나타난 것이고 Zn2p영역에서 element Zn peak이 에너지가 큰 방향으로 이동한 것이 그 증거라고 보고하고 있다.(그림3c) 그리고 계면에서의 SiO 역시 직렬저항을 높이는 원인으로 보고되고 있다.³ 본 실험에서도 XPS를 이용하여 계면을 관찰 한 결과, 그림 3(c)에서 보는 바와 같이 accumulation layer가 관찰 되었다. 기준 p층 물질에서 다른 문헌과 같은 경향성 보여 주었다. 그러나 그림3(a)를

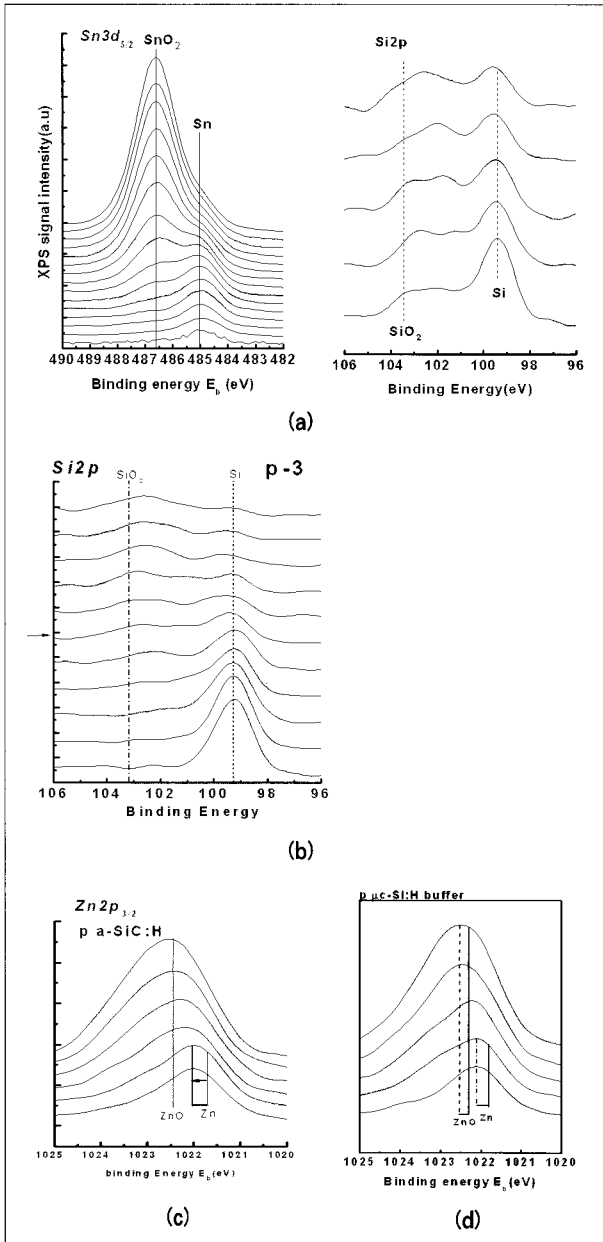


Fig. 3 Interface analysis between TCO that SnO₂:F(a) and ZnO:Al(b)(c)(d) and p a-Si:H at XPS. (b) is ZnO:Al/p a-SiC:H interface at Si2p (c) and (d) is ZnO:Al/p a-SiC:H and ZnO:Al/ μ c-Si:H respectively at Zn2p.

보면 직렬저항이 낮은 SnO₂:F/p a-SiC:H 계면에서 SiO₂를 관찰할 수 있었다. 그리고 그림 3(b)에서도 ZnO:Al/p-층의 계면에서 SiO₂의 peak을 관찰할 수 있었다. 본 실험에서는 SiO₂는 직렬저항을 증가시키는 직접적인 원인이 아니라고 판단된다.

TCO에 p-층의 H₂ 영향을 명확하게 알아보기 위해 p-층 증착

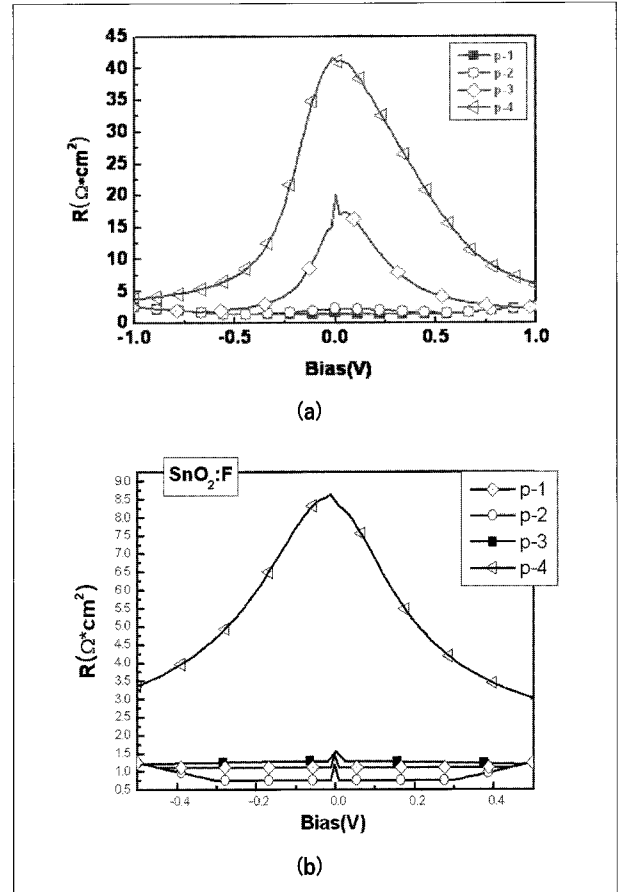


Fig. 4 The dark IV of a-Si:H with different p-layer on ZnO:Al(a) and SnO₂:F(b)

시 기존의 $R(H_2/SiH_4)=1$ (p-3)에서 $R(H_2/SiH_4)=25$ (p-4)로 증가하여 증착시켰다. 그림 4(a), 4(b)에서 보는 바와 같이 ZnO:Al나 SnO₂:F를 TCO로 한 p-4는 p-3보다 높은 직렬저항을 관찰하였다. SnO₂:F 같은 경우는 SnO₂:F가 많은 양의 H₂를 만나면서 Sn이 분리가 되고 이것이 직렬저항은 높게 된 원인이라고 판단된다. 그리고 ZnO:Al는 다른 문헌들을 바탕으로 H₂는 ZnO:Al의 n-type의 성질을 증가시키고 accumulation layer를 형성시킨다고 예상된다. 그리고 그 층은 농도가 낮은 p a-SiC:H과 만나면서 직렬저항이 커진다고 판단된다. 이러한 원인으로 생성된 직렬저항을 감소시키기 위해서 B₂H₆ profiling(p-2)을 하여 p-층의 doping 농도를 증가시키거나, 기존의 p a-SiC:H 층과 ZnO:Al 사이에 전도도가 높은 p μ c-Si:H을 삽입 하여(p-1) TCO에 접합시켰다. ZnO:Al와 SnO₂:F에 접촉한 위 조건의 p-층들의 저항을 관찰

해본 결과, 그림 4(a) (b)를 보면 SnO₂:F와 ZnO:Al 모두 낮은 값을 보였다. 그러나 XPS 분석인 그림 3(d)을 보면 ZnO:Al/p- μ c-Si:H의 계면에서도 accumulation layer를 관찰 할 수 있었다. 그러나 직렬저항은 낮게 관찰 된 것으로 보아 ZnO:Al의 accumulation layer는 직렬저항에 직접적인 원인이라고 보여 지지 않는다. 따라서 ZnO:Al는 p층의 H₂에 의해서 accumulation layer가 형성되기는 하나, p층의 물성에 따라서 직렬저항의 크기가 결정되는 것이라고 판단된다.

3.3 비정질 실리콘 태양전지 제조

위 p층의 조건으로 비정질 실리콘 태양전지를 제작하여 그 특성들을 비교 해 보았다. 앞에서 예상했던 대로 그림 5에서 보는 바와 같이 ZnO:Al와 p층의 직렬저항이 증가할 때 F.F와 V_{oc} 모두 감소하는 경향을 보이고 있었다. 이것을 측정된 p층의 물성결과와 같이 비교해 보았을 때, 직렬저항은 E_a가 감소함으로써 감소하였고, 그에 따라서 F.F와 V_{oc}가 증가했다. 이러한 결과를 통해서 E_a가 V_{oc}와 F.F에 영향을 준다는 것을 예상 할 수 있었다.

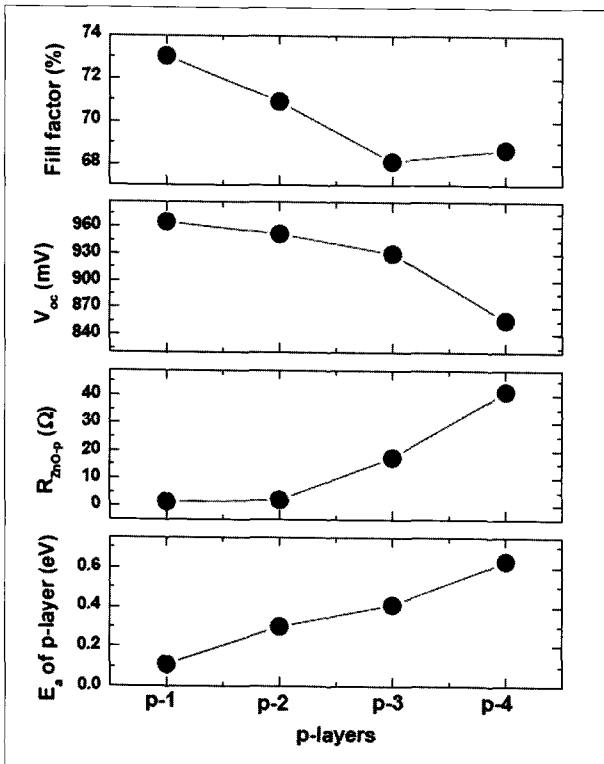


Fig. 5 The Voc and fill factor as a function of TCO-p resistance and activation energy of p-layers

그 원인에 대해서 그림 6의 Band diagram 으로 설명하자면 ZnO:Al와 p- μ c-Si:H(p-3)의 높은 E_a가 만드는 장벽은 정공들의 흐름을 방해하는 역할을 해서 직렬저항이 높게 나타났다. 이는 전기적으로 역다이오드를 높일 것이라고 예상이 된다. 그래서 E_a가 낮은 p-1, p-2 으로 물성을 변화시켰을 때, p층과 intrinsic의 Fermi level 이 평행이 되기 위해 p층에 가까이 있는 intrinsic의 band가 위쪽으로 이동하게 된다. 이것은 p층의 앞으로는 ZnO:Al와의 장벽을 낮춰 주어 정공들의 흐름을 원활하게 하여 직렬저항을 감소시키고, 뒤쪽으로는 Built in potential을 높아지게 하므로 써 태양전지를 제작하였을 때 F.F와 V_{oc} 모두 증가시킨 것이라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 p층의 물성을 변화 시켜 *superstrate pin* 태양전지를 제작해 그 특성을 알아보았다. TCO/p층의 직렬저항이 감소할수록 F.F와 V_{oc}는 증가 하는 경향을 보였다. 직렬저항을 감소시키는 p의 물성으로는 B₂H₆을 profiling 한 것과 μ c-Si:H 이었고, F.F와 V_{oc}는 각각 71%, 0.95V와 73%, 0.96V 값을 나타내었다. 이러한 특성들의 p층은 낮은 E_a를 보였다. 따라서 p층의 낮은 E_a 값을 TCO와 접합 시켰을 때, 직렬저항이 감소하고 이에 따라서 F.F와 V_{oc}가 증가 할 것이라고 예측된다.

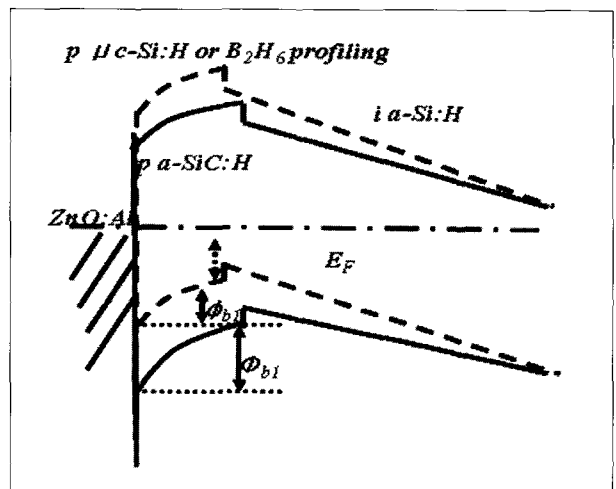


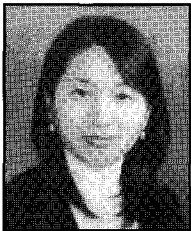
Fig. 6 Band diagram of superstrate pin Solar cell.

References

(1) M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, C. Beneking, H. Wagner, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 41/42, 485 (1996)
 (2) F. S. Sinencio and R. Williams, *J. Appl. Phys* 54 (1983)2757
 (3) H. Stiebig, F. Siebke, W. Beyer, C. Beneking, B.Rech, H. Wagner, " Interfaces in a-Si:H solar cell structures"

Solar Energy Materials and Solar Cells 48 351-363 (1997)
 (4) G. Ganguly and D. E. Carlson, S. S. Hegedus and D. Ryan, R.G. Grdon and D. Pang, R. C. Reedy, "Improved fill factors in amorphous silicon solar cells on zinc oxide by insertion of a germanium layer to block impurity incorporation", *Appl. Phys. Lett.* 85, 3(2004)

이지은



2006년 충북대학교 물리학과 이학사

현재 에너지기술연구원 태양전지연구센터 학연생 충남대학교 석사과정
 (E-mail : rbc07@nate.com)

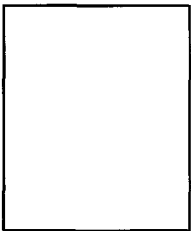
이정철



1995년 경남대학교 전자공학과 공학사
 1997년 경북대학교 전자공학과 공학석사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 연구원
 (E-mail : jcleee@kier.re.kr)

오병성



1979년 서울대학교 물리학과 이학사
 1981년 한국과학원 물리학과 이학석사
 1989년 University of Pittsburgh 물리학과 이학박사

현재 충남대학교 물리학과 교수
 (E-mail : byung@cnu.ac.kr)

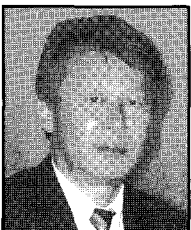
윤경훈



1975년 한국과학기술원 재료공학 공학사
 1977년 한국과학기술원 요업공학과 공학석사
 1986년 Limoges대(프) 재료공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 책임연구원
 (E-mail : y-kh@kier.re.kr)

송진수



1971년 고려대학교 전기공학과 공학사
 1976년 고려대학교 전기 및 전자재료과 공학석사
 1986년 고려대학교 전기 및 전자재료과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 책임연구원
 (E-mail : jsong@kier.re.kr)