

수소 희석비에 따른 실리콘 이종접합 계면에 대한 분석 및 태양전지로의 응용

박준형^{1,2}, 명승엽², 이가원^{1,a}

¹ 충남대학교 전자공학과

² 한국철강(주) 에너지연구소

Effect of Hydrogen Dilution Ratio on The Si Hetero-junction Interface and Its Application to Solar Cells

Jun-Hyoung Park^{1,2}, Seung-Yeop Myong², and Ga-Won Lee^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea

² Energy R&D Center, KISCO, Daejeon 305-806, Korea

(Received September 28, 2012; Revised October 20, 2012; Accepted November 14, 2012)

Abstract: Hydrogenated amorphous silicon (α -Si:H) layers deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) are investigated for use in silicon hetero-junction solar cells employing n-type crystalline silicon (c-Si) substrates. The optical and structural properties of silicon hetero-junction devices have been characterized using spectroscopy ellipsometry and high resolution cross-sectional transmission electron micrograph (HRTEM). In addition, the effective carrier lifetime is measured by the quasi-steady-state photocoductance (QSSPC) method. We have studied on the correlation between the order of α -Si:H and the passivation quality at the interface of α -Si:H/c-Si. Base on the result, we have fabricated a silicon hetero-junction solar cell incorporating the α -Si:H passivation layer with on open circuit voltage (V_{oc}) of 637 mV.

Keywords: Solar cells, Hydrogenated amorphous silicon, Hetero-junction, Spectroscopy ellipsometry

1. 서 론

현재 지구상의 화석에너지인 석유는 40년, 천연가스는 63년, 석탄은 119년 후에 고갈이 예상되고 있으며, 이에 따라 화석연료 기반의 에너지 대신 태양, 바

람, 물 등 청정자연을 이용한 재생에너지에 대한 수요가 점차 확대되고 있다. 이러한 신재생에너지 중에서도 태양에너지는 가장 이상적인 에너지로 주목받고 있는 분야이다. 태양은 지구에 연간 약 120,000 TW의 에너지를 제공하는데, 이는 지구가 1시간 동안 받는 태양에너지는 현재 전 세계가 1년 동안 소비하는 에너지에 필적하는 규모로 향후 에너지 부족을 해결할 수 있는 대안으로써 관심이 증대되고 있다. 이러한 태양에너지를 전기로 변환하는 태양전지의 경우 효율을 개선시키는 것이 매우 중요하다. 고효율 태양전지로 알려져 있는 일반적인 실리콘 이종접합 태양

a. Corresponding author; gawon@cnu.ac.kr

전지는 이종접합 계면에서의 passivation 효과에 의해서 그 성능이 좌우되어 진다 [1]. 일본 Sanyo의 HIT (hetero-junction with intrinsic thin-layer)로 대표되는 이종접합 태양전지의 경우 수소화된 진성 비정질 실리콘 (i- α -Si:H) 박막을 이용하여 실리콘 웨이퍼의 표면을 passivation함으로써 높은 개방 전압, 우수한 온도 계수 특성 및 22% 이상의 매우 높은 효율을 보이고 있다 [2,3]. 이러한 고효율 이종접합 태양 전지를 제작하는데 있어서 단결정 실리콘과 비정질 실리콘 사이의 이종접합 계면 특성이 매우 중요한데 유럽의 HMI (Hahn-Meiner-Institute)에서는 실리콘 웨이퍼 세정을 통해 이종접합 계면에서의 재결합을 감소시켜 이종접합 태양전지의 성능을 향상시키는 연구를 진행하고 있다 [4]. 또한 계면 특성과 관련한 미국의 NREL의 연구 결과에 따르면 이종접합 계면에서 에피 성장이 이루어질 경우 passivation 효과가 저하되면서 재결합이 증가하여 태양전지의 성능이 저하되는 것으로 나타났다 [5]. 이 경우 단결정 박막 위에 형성된 비정질 박막의 결정 특성을 분석하는 것이 매우 중요하나 실리콘 이종접합 태양전지의 특성 상 i- α -Si:H 박막에 대한 적절한 물성 평가 방법이 많지 않다. 이에 본 연구에서는 이종접합 태양전지의 광학 및 구조 특성 분석을 위해서 분광 타원 편광 반사 측정법과 고해상도 투사전자 현미경을 사용하였고, 유효 소수 캐리어 수명을 측정하기 위해서 QSSPC (quasi-steady-state photocoductance)를 사용하였다. 이때 분석을 통해서 수소화된 비정질 실리콘 order와 이종접합 계면에서의 패시베이션 특성에 대한 상관관계를 연구하였으며, 이를 바탕으로 고효율의 실리콘 이종접합 태양전지를 제작하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 단결정 실리콘(c-Si) 웨이퍼 세정

비저항 1-10 $\Omega \cdot \text{cm}$, 두께 300 μm 를 가지는 n-type (100) c-Si 웨이퍼를 기관으로 사용하였다. 세정은 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$, $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=5:1:1$, $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2=5:1:1$ 용액을 사용하고 DI-water를 사용한 rinse를 실시한 후 HF 용액에서 산화막 제거함으로써 H-termination을 완료하였다 [4,6].

2.2 수소화된 진성 비정질 실리콘 (i- α -Si:H) 박막 형성

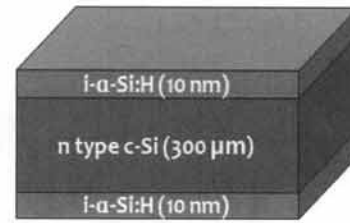


Fig. 1. Schematic of an i- α -Si:H/c-Si/i- α -Si:H structure for the characterization of the passivation effect.

세정된 c-Si 웨이퍼 위에 RF (13.56 MHz) PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 방식으로 i- α -Si:H 박막을 형성하였다. SiH_4 와 H_2 가스를 사용하였으며 수소 희석비 (H_2/SiH_4)를 변화시키면서 실험을 진행하였다. 증착된 박막의 계면 특성 분석을 위해 J. A. Woollam (USA)의 spectroscopic ellipsometry (M2000D)를 사용하였고, 고해상도 투사전자현미경 (HRTEM)으로 구조 분석을 하였다. 또한 유효 소수 캐리어 수명 (effective minority carrier lifetime)을 측정하기 위해서 Sinton Consulting (USA)의 QSSPC (quasi-steady-state photo conductance, WCT-100)를 사용하였다. c-Si 웨이퍼와 i- α -Si:H 박막의 계면 특성 분석을 위해 제작된 시료의 구조는 그림 1과 같다.

2.3 실리콘 이종접합 태양전지 제작

제작된 이종접합 태양전지는 그림 2와 같이 Ag grid / ITO (indium tin oxide) / 수소화된 p형 비정질 실리콘 (p- α -Si:H) / i- α -Si:H / n-type c-Si / i- α -Si:H / 수소화된 n형 비정질 실리콘 (n- α -Si:H) / ITO / Ag 금속 전극의 구조로 접합부의 면적은 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 이다. 이때 α -Si:H 박막들은 앞서 언급한 바와 같이 RF PECVD로 형성하였으며, p- α -Si:H와 n- α -Si:H 박막의 경우 도핑가스로 B_2H_6 와 PH_3 를 각각 사용하였다. 구체적인 실험 조건은 표 1과 같다.

ITO, Ag grid 및 Ag 금속 전극은 스퍼터 (sputter)로 형성하였다. 제작되어진 이종접합 태양전지의 광전류 밀도-전압 (photo J-V) 특성 분석을 위해서 JASCO (Japan)의 solar simulator를 이용하여 표준 테스트 조건 (AM 1.5, 100 mW/cm^2 , 25 $^\circ\text{C}$)에서 측정하였다.

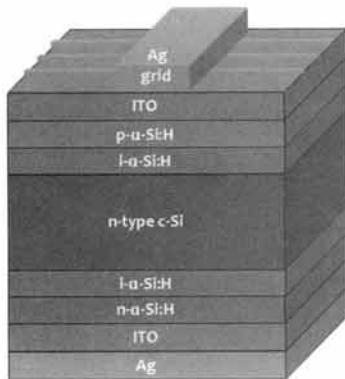


Fig. 2. Schematic of Si hetero-junction solar cell structure.

Table 1. Deposition conditions of a-Si:H layers.

Parameters	a-Si:H layers		
	p-a-Si:H	i-a-Si:H	n-a-Si:H
Substrate temperature	220°C	220°C	180°C
Plasma power	15 W	11 W	30 W
Pressure	1 Torr	0.15 Torr	0.5 Torr
Electrode gap	25 mm	40 mm	25 mm
Gas ratio (H ₂ /SiH ₄)	10	0.8~3.0	3.3
Flow rate of PH ₃ (sccm)	0	0	10
Flow rate of B ₂ H ₆ (sccm)	5	0	0

3. 결과 및 고찰

3.1 i-a-Si:H 박막 특성 분석

그림 3은 수소 희석비에 따른 유효 소수 캐리어 수명을 추출한 결과로 수소 희석비가 0에서 1까지 유효 소수 캐리어 수명은 증가하고, 수소 희석비가 1 보다 커질수록 유효 소수 캐리어 수명은 감소한다.

이러한 원인을 분석하기 위해 HRTEM을 통해 c-Si 웨이퍼와 i-a-Si:H 박막의 계면 결정 구조를 살펴보았다. 그림 4의 HRTEM 이미지에서 보여지듯이 수소 희석비가 증가함에 따라 점차 에피성장이 커지는

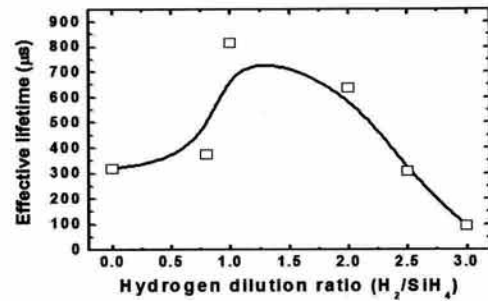


Fig. 3. Effective carrier lifetime as a function of hydrogen dilution ratio.

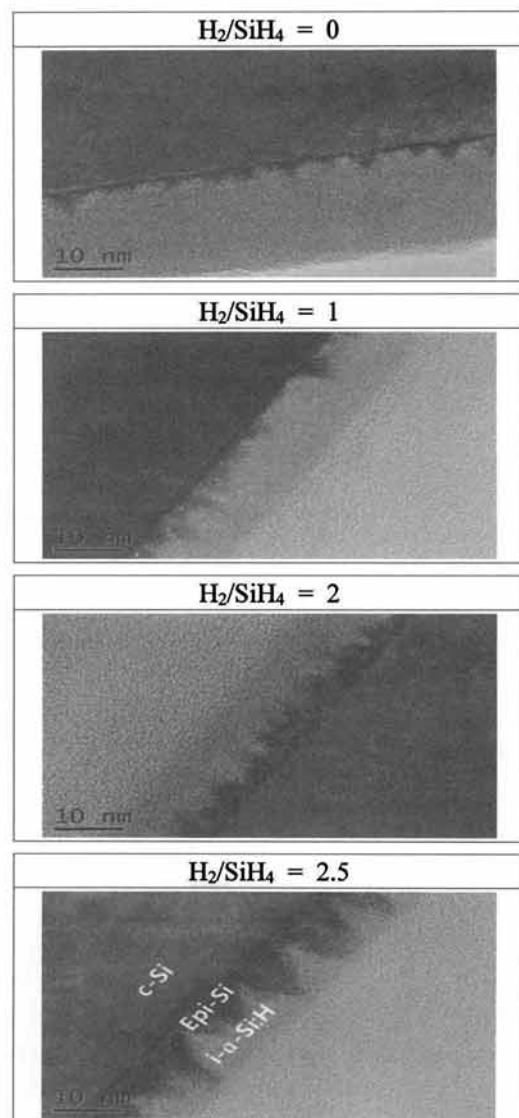


Fig. 4. Cross-sectional HRTEM image according to H₂/SiH₃ ratio.

것을 볼 수 있다. 이는 앞서 서론에서 언급한 바와 같이 이종 접합 계면에서 에피 성장이 이루어질 경우 재결합이 증가한다는 연구 결과와 동일한 결과이다 [5].

증착된 i-a-Si:H 박막의 광학적 특성 분석을 위해 spectroscopic ellipsometry를 사용하였으며, 이때 측정된 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 스펙트럼은 c-Si 웨이퍼의 광학적 특성을 포함한 시료의 전체적인 광학적 특성이다. $\langle \epsilon_2 \rangle$ 스펙트럼으로부터 i-a-Si:H 박막의 ϵ_2 스펙트럼을 구하기 위해 그림 5와 같은 3개층의 박막으로 모델링한 후 Tauc-Lorentz 분산 모델을 이용한 회귀 분석 (regression analysis) fitting을 진행하였다. 3개층으로 이루어진 박막은 HRTEM 이미지를 기본으로 c-Si 웨이퍼의 세정 불량 또는 공정 진행 중 생기는 1 nm 미만의 두께를 가진 Si-SiO₂ interface를 첫 번째 층으로 모델링하였다. 두 번째 층은 유효 매질 근사법 (effective medium approximation, EMA)을 적용한 i-a-Si:H, c-Si 및 공공 (void)으로 3성분계로 구성되어 있다 [8]. 또한 단일막으로 존재하는 i-a-Si:H 박막을 세 번째 층으로 모델링하였다. 이러한 모델을 바탕으로 spectroscopic ellipsometry에서 측정된 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 스펙트럼에 다음과 같은 Tauc-Lorentz 분산 모델을 적용할 수 있다.

$$\epsilon_2(E) = L(E)T(E) = \left(\frac{AE_0CE}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \right) \left(\frac{(E - E_g)^2}{E^2} \right),$$

$E > E_g$

$$\epsilon_2(E) = 0, \quad E < E_g$$

여기서 각각 L(E)는 Lorentz oscillator, T(E)는 Tauc oscillator, E₀는 peak transition energy, E_g는 Tauc optical gap, A는 transition 확률에 비례하는 값이 된다. C는 broadening을 나타내는 항으로 비정질계 (amorphous) 물질의 막질을 특성화할 수 있는 order와 상관관계를 가진다 [9-11]. A, C, E₀, E_g 변수들 중 수소 희석비의 변화에 따라 fitting을 통해 추출된 C와 E_g는 그림 6과 같다. 이 때 C값은 i-a-Si:H의 order에 반비례하며, E_g는 광학적 밴드갭에 비례한다 [11]. 수소 희석비에 따라 E_g의 경우 거의 유사한 반면 C는 수소 희석비가 1에서 최솟값을 가진다. 이는 C가 최솟값을 나타내는 수소 희석비 1에서 i-a-Si:H의 order가 가장 우수함을 의미한다. 수소 희석비에 따른 이러한 i-a-Si:H의 order 변화의 경향은 그림

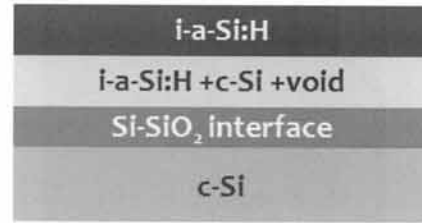


Fig. 5. EMA model of samples for spectroscopic ellipsometric analysis.

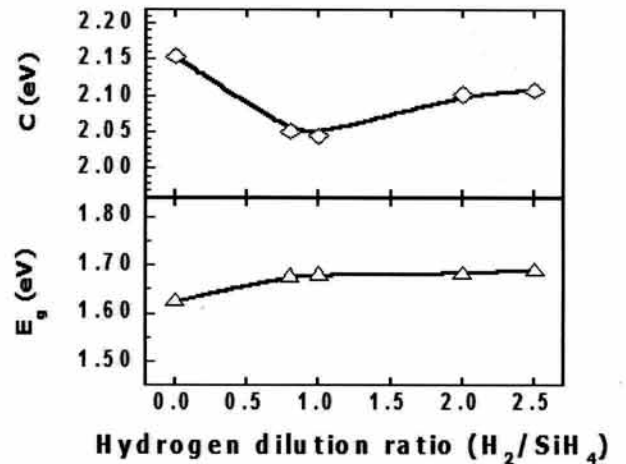


Fig. 6. The change of the spectroscopic ellipsometric parameters as a function of hydrogen dilution ratio.

3의 수소 희석비에 따른 유효 소수 캐리어 수명이 수소 희석비 1에서 최댓값을 보이는 것과 동일한 경향을 갖는다.

3.2 이종접합 태양전지 분석

그림 7은 수소 희석비에 따른 실리콘 이종접합 태양전지의 특성 변화이다. 수소 희석비의 증가에 따른 개방전압 (V_{oc})의 변화를 보면 수소 희석비 1에서 최댓값을 보이며 그 이상의 수소 희석비에서는 V_{oc}가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 수소 희석비가 1보다 커질 경우 재결합이 증가되기 때문으로 판단된다. 또한 HRTEM 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이 수소 희석비가 1보다 커질 경우 에피성장이 발생하면서 불균일한 i-a-Si:H / p-a-Si:H 계면에서의 재결합 증가를 초래했기 때문으로 생각된다.

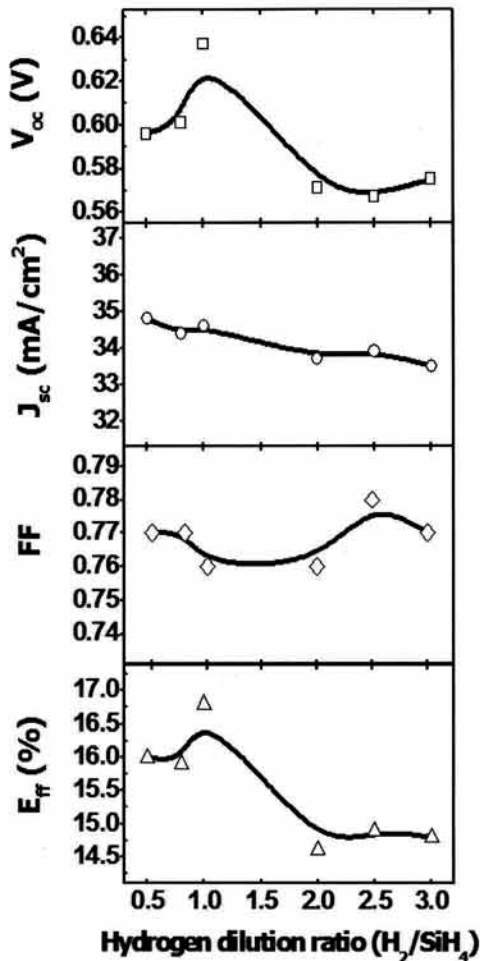


Fig. 7. Characteristics of Si hetero-junction solar cells plotted as a function of hydrogen dilution ratio.

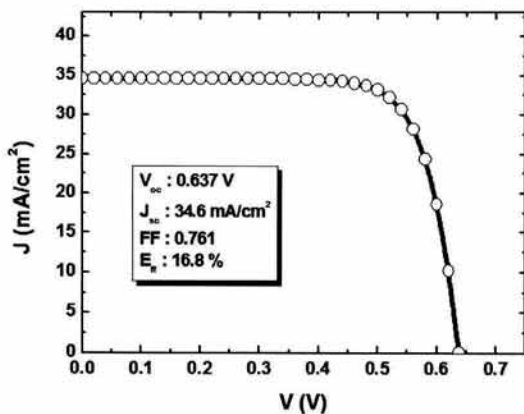


Fig. 8. Photo J-V curve of the fabricated Si hetero-junction solar cell.

그림 8은 수소 희석비 1에서 제작되어진 실리콘 이종접합 태양전지의 광 전류밀도-전압 특성 곡선으로 16.8%의 변환효율 (E_{eff})을 얻었다. 이 값은 기보고된 효율보다는 낮으나 제작된 소자의 경우 웨이퍼 표면에 요철을 형성하지 않은 상태로 c-Si 웨이퍼 표면에 요철 형성을 통한 광포획 (light trapping) 특성을 개선시킬 경우 V_{oc} 의 증가에 의한 변환효율 증대가 기대된다 [12]. 더욱이 i-a-Si:H 박막 형성 시 에피성장 직전의 상태인 프로터결정 박막 실리콘 형성 조건으로 보다 최적화될 경우 더 높은 효율이 기대된다.

4. 결론

고효율 실리콘 이종접합 태양전지 개발을 위해서는 c-Si 웨이퍼와 i-a-Si:H의 이종접합 계면 특성을 향상시키는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 이종접합 계면의 특성은 i-a-Si:H의 passivation 특성에 의해서 좌우되며, 유효 소수 캐리어 수명으로 판단되어진다.

본 연구에서는 spectroscopic ellipsometry를 이용하여 수소 희석비에 따른 i-a-Si:H 박막의 order를 분석하였고 이는 i-a-Si:H 박막의 유효 소수 캐리어 수명 경향과 일치하는 결과를 나타내었다. 결과적으로 최적화되어진 i-a-Si:H 박막을 적용한 실리콘 이종접합 태양전지를 제작하여 16.8%의 변환 효율을 달성하였다.

감사의 글

“이 논문은 교육과학기술부와 한국연구재단의 전략 기술인력양성사업과 기초연구사업 (No. 2011-0003708)의 지원 하에 수행된 연구 결과임”.

REFERENCES

- [1] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, and M. Tanaka, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 13, 481 (2005).
- [2] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 3518 (1992).
- [3] E. Maruyama, A. Terakawa, M. Taguchi, T. Yoshimine, D. Ide, T. Baba, M. Shima, H. Sakata, and M. Tanaka, *4th WCPEC*, 1455 (2006).

- [4] H. Angermann, L. Korte, J. Rappich, E. Conrad, I. Sieber, M. Schmidt, K. Hübener, and J. Hauschild, *Thin Solid Films*, 516, 6775 (2008).
- [5] T. H. Wang, E. Iwaniczko, M. R. Page, D. H. Levi, Y. Yan, H. M. Branz, and Q. Wang, *Thin Solid Films*, 501, 284 (2006).
- [6] M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, C. Schubert, H. Angermann, E. Conrad, and K. V. Maydeel, *Thin Solid Films*, 515, 7475 (2007).
- [7] H. Sakata, T. Nakai, T. Baba, M. Taguchi, S. Tsuge, K. Uchihashi, and S. Kiyama, *28th IEEE PVSC*, 7 (2000).
- [8] S. Tang, X. Liu, and X. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 469 (1995).
- [9] G. E. Jellison and Jr. F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 371 (1996).
- [10] G. E. Jellison, and Jr. F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2137 (1996).
- [11] J. H. Koh, A. S. Ferlauto, P. I. Rovira, C. R. Wronski, and R. W. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2286 (1999).
- [12] Q. Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Y. O. Xu, L. Roybal, R. Bauer, B. To, H. C. Yuan, A. Duda, and Y. F. Yan, *Proc. of the 33rd IEEE PVSEC* (San Diego, 2008) p. 118.