

고효율 태양전지 (I) - N⁺PP⁺ 전지의 제조 및 특성 (High Efficiency Solar Cell (I) - Fabrication and Characteristics of N⁺PP⁺ Cells)

姜 鎭 榮*, 安 炳 胎*, 朴 興 沃*, 尹 日 蘭**, 李 鍾 德*

(Kang, C. Y. Ahn, B. T. Park, H. O. Yoon, Il Ran and Lee, Jong Duck)

要 約

결정방위 (100)인 단결정 p 형 실리콘 기판으로 N⁺PP⁺ 태양전지를 제작하였다. 뒷면의 P⁺층의 형성은 940 °C 에서 60 분간 boron nitride 를 사용하는 첫번째 boron predeposition 과 boron glass 를 제거하지 않고 1145 °C 에서 3시간 동안 행하는 두번째 predeposition 으로 이루어지며 boron 확산층의 어닐링은 1100 °C 에서 40 분간 하였다. 앞면의 N⁺ 층의 형성은 900 °C 에서 7~15분동안 POCl₃ source 를 사용하는 phosphorus predeposition 으로 이루어지며 어닐링은 800 °C 에서 1 시간 동안 dry O₂ 분위기로 하였다. 금속전극층의 형성은 Ti, Pd, Ag 의 순으로 앞, 뒷면에 이들 금속들을 진공증착한 후 사진식각을 함으로써 이루어지며 이에 다시 전기도금을 하여 전체 전극층의 두께를 3~4 μm 정도로 증가시켰다. 표면 광반사를 줄이기 위해 앞면에 400 °C 에서 silicon nitride 를 입혔으며 마지막으로 550 °C 에서 10 분간 alloy 를 함으로써 금속전극의 신뢰도를 높였다. 그 결과 제작된 면적 3.36 cm²의 N⁺PP⁺ 전지들은 100 mW/cm²의 인공조명하에서 단락전류 103 mA, 개방전압 0.59 V, 충실도 0.8 을 보였다. 따라서 실제 전면적(수광면적)효율이 14.4% (16.2%)가 되어 BSF가 없는 N⁺P 전지의 11%전면적 변환효율에서 약 3.5%의 효율이 개선되었다.

Abstract

Boron was predeposited into p (100) Si wafer at 940 °C for 60 minutes to make the back surface field. High temperature diffusion process at 1145 °C for 3 hours was immediately followed without removing boron glass to obtain high surface concentration. Back boron was annealed at 1100 °C for 40 minutes after boron glass was removed. N⁺ layer was formed by predepositing with POCl₃ source at 900 °C for 7 ~ 15 minutes and annealed at 800 °C for 60 minutes under dry O₂ ambient. The triple metal layers were made by evaporating Ti, Pd, Ag in that order onto front and back of diffused wafer to form the front grid and back electrode respectively. Silver was electroplated on front and back to increase the metal thickness from 1 ~ 2 μm to 3~4 μm and the metal electrodes are alloyed in N₂/H₂ ambient at 550 °C and followed by silicon nitride antireflection film deposition process.

Under artificial illumination of 100 mW/cm² fabricated N⁺PP⁺ cells showed typically the open circuit voltage of 0.59 V and short circuit current of 103 mA with fill factor of 0.80 from the whole cell area of 3.36 cm². These numbers can be used to get the actual total area(active area) conversion efficiency of 14.4% (16.2%) which has been improved from the previous N⁺P cell with 11% total area efficiency by adding P⁺ back.

* 正會員, ** 準會員, 韓國電子技術研究所
(Korea Institute of Electronics Technology)
接受日字: 1981年 3月 7日

(※ 이 연구는 정부 출연금에 의하여 한국전자기술
연구소에서 수행한 것임)

1. 서 론

태양전지는 실리콘, III-V 화합물, II-VI 화합물 및 기타 적절한 energy gap 을 가진 재료를 이용하여 만든다.^[1] 이 중에서 실리콘으로 만들어지는 태양전지가 가장 보편적으로 실제 이용되고 있으며 앞으로 대량으로 만들어져 대체에너지로서 역할을 할 가능성을 지니고 있다. 실리콘 태양전지는 만드는 공정에 따라 diffused cell, MIS (metal-insulator-semiconductor) cell 및 Schottky barrier cell 로 구분되며 실리콘의 결정구조에 따라 단결정(single crystal), 다결정(poly crystal) 및 비정질(amorphous) cell 로 구분되기도 한다.

단결정 실리콘을 사용하여 태양전지를 만드는 경우 15% 이상의 고효율 전지를 만들 수 있으나 기관자체의 생산가가 높기 때문에 10% 정도의 효율을 가지지만 생산가를 낮출 수 있는 다결정 실리콘이 이용되기도 한다. 그러나 현재까지는 경제적인 면에서 단결정 전지에 비하여 유리하다고 판단되지 않으므로 앞으로 더욱 개선되어야 할 것이다. 비정질 실리콘은 주로 Schottky diode 형태로 만들어 수십 μm 의 박막에서 전지가 만들어지기 때문에 생산가를 낮출 수 있으며 이론적인 효율은 12%로 보고 되어 있고^[2] RCA 에서 6% 효율을 주는 전지를 만들었다.^[3]

현재까지 상업적인 목적으로 생산하는 것은 단결정이나 다결정 실리콘 기판에 불순물을 확산시켜 만든 N⁺P, N⁺PP⁺, P⁺N, P⁺NN⁺ 전지이다. 단결정 태양전지는 이론적으로 가능한 22% 효율에 비하여 실험실에서 만들어낸 것이 18%^[3,4] 정도이며 대량생산의 경우 전지의 크기와 공정에 따라 10~15%의 효율을 보여준다.^[5] 본 연구소에서는 20 cm^2 면적의 직경 2", P(100) 실리콘 웨이퍼에 접합깊이 0.4~0.5 μm 가 되게 인을 확산 주입하여 N⁺P 형 태양전지를 만들어 전면적 효율(total area efficiency) 11%, 수광면적 효율(active area efficiency) 14.3%를 얻은 바 있다.^[6] 효율 10% 이상의 전지를 만들었다면 diffused cell 에 관한 다음 단계는 효율을 유지시키면서 공정을 단순화시켜 생산가를 떨어뜨려 대량생산으로 연결하는 문제와 공정이 다소 복잡하더라도 고효율을 얻는 문제로 집약된다.

공정을 단순화하여 생산가를 저하시키는 방법은 우선 주안점을 metalization 에 두어 진공증착으로 Ti/Pd/Ag 금속층을 만들어 사진식각하는 대신 printing mask 를 이용하여 Ag paste 를 바로 부착하여 열처리하는 방법이 바람직하며, 효율을 증가하는 방법

은 1) BSF (back surface field) 전지를 만들어 뒷면전계를 높여 누설전류를 줄이고, 좋은 음성 접촉을 만들어 충실도(fill factor)를 향상시키고 개방전압을 높이는 것^[7], 2) 앞면의 접합깊이를 0.2 μm 이내로 얇은 접합을 만들어 태양광중 단파장에 광전류를 크게 하거나^[8,9], 앞면 불순물 농도가 10¹⁸/ cm^3 정도로 낮은 대신 4 μm 정도의 깊은 접합을 형성해주어 Au-Ag 재결합과 표면재결합을 동시에 방지하는 것^[10], 3) 앞면의 texturization 에 의한 광흡수율을 극대화하는 것으로 나눌 수 있다. 본 논문에서는 N⁺P cell 을 개선하는 방안으로 BSF cell (N⁺PP⁺) 을 만들어 효율을 증가시키는데 주안점을 두었다. 논문을 두편으로 나누어 논문(I)에서 구체적인 공정소개, 결과 및 논의, (II)에서는 computer simulation 을 통하여 측정된 변수와 이론치의 비교 및 거시점에 대해서 논의한다.

1. 전지의 제작

실제로 효율이 높은 N⁺PP⁺ 태양전지를 만들기 위하여 재료를 적절히 선택하여야 하고 그 재료를 사용하였을 때 가장 최적조건을 주는 전극 그리드(grid) 를 설계하여 마스크(mask)를 만든 다음 공정을 하여야 한다.

1) 재료의 선택

효율에 영향을 주는 재료로는 기관재료, 금속재료, 광반사 방지막을 들 수 있다. 실리콘 웨이퍼는 2" 직경 크기의 P(100)형을 사용하였으며 비저항은 0.5~2 Ωcm 와 1~10 Ωcm 의 두 종류를 사용하였다. 이들 두 종류의 기관은 각각 $C_B = 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 및 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 이다. 기관의 불순물 농도(C_B)에 따른 이론적인 효율의 변화를 보면 비저항 0.2 Ωcm , $C_B = 10^{17}/\text{cm}^3$ 일 때 최대 효율을 준다.^[11] 그러나 접합부의 누설전류가 C_B 가 높을수록 증가하며 band gap narrowing 효과가 나타날 수 있기 때문에 위에 언급한 기관을 선택하였다.

결정방위를(100)로 정한 것은 이 방향으로의 불순물 확산이 (110), (111)보다 용이하며 불순물 농도가 높을 때 격자결함으로 인한 재결합 근원을 되도록 줄일 수 있기 때문이다. 웨이퍼의 두께는 8~12mil 인데 4~6mil로 하는 것이 뒷면전계(P⁺)를 불일 때 가장 좋은 효과를 주지만^[7], 얇은 웨이퍼는 부서지기 쉬워 수율을 떨어뜨린다. 베이스 영역에서의 소수 캐리어 확산거리가 10¹⁵~10¹⁶/ cm^3 에서 약 수십 μm ~수백 μm 이므로 이 정도의 두께에서도 상당한 BSF 효과를 얻을 수 있다고 판단된다.

전극 재료로서의 금속은 실리콘과 음성접촉을 형성하며 접착이 잘되어 20 여년 동안을 접촉저항에 의한 직렬저항이 증가하지 않아야 하고 납땀이 가능하여 여러 개의 전지를 용도에 따라 연결할 수 있어야 하며, 금속자체의 가격도 낮아야 하며, 금속을 입히는 방법도 간단하여야 한다. 이러한 조건을 모두 가진 단일 금속은 아직 발견되지 않았다. 본 실험에서는 가격은 비싸지만 고효율을 얻기 위하여 현재까지 가장 좋다고 알려진 Ti/Pd/Ag 삼층금속 전극을 만들었다.^[12]

Ag의 질약과 진공증착에 의한 시간 질약을 위하여 Ag를 5000 Å 정도로 진공증착하고 도금에 의하여 수 μm 가 되게 하였다.

광반사 방지막 재료선택은 태양광의 spectral intensity와 만들어진 전지의 spectral response에 의하여 결정된다. 재료로서는 SiO_x, SnO_x, Si₃N₄, TiO_x, Sb₂O₃ 및 Ta₂O₃ 등이 있으며, 양산에 가장 유리하고 굴절율 2.0인 Si₃N₄를 입혔으며 6,000 Å에서 파피적 간섭을 주는 두께는 750 Å 정도이다.^[12]

2) 전지 grid 설계

태양전지 grid 설계에 고려하여야 할 변수는 그리드의 폭과 grid 사이의 간격이다. grid 폭은 금속 자체 저항에 관계되며, grid와 grid 사이의 간격은 수평저항에 관계된다. 그리드의 간격이 좁을수록, 폭이 넓을수록 광에너지에 의하여 분리된 캐리어를 수집하는 효과는 크지만 전지의 수광면적(active area)을 작게하므로 전체 면적에 대한 grid가 차지하는 면적의 비율은 중요하다. 본 연구에서는 그림 1과 같이 전극면적을 10% 유지하고 grid 폭이 75 μm, 50 μm, 25 μm이며 grid 간격이 각각 1.175 mm, 0.95 mm, 0.83 mm인 세개의 전지를 2" 웨이퍼에 설계하였다. 전체면적은 1.6 cm × 2.1 cm = 3.36 cm², collector의 크기는 600 μm × 2.05 cm이며, grid와 isolation 가장자리와의 간격은 500 μm이다. 전지에 포함되지 않은 패드(pad)의 크기는 3 mm × 3 mm인데, 이것은 실험시에 탐침(probe)을 여러번 접촉시켜야 하기 때문에 편리상 만든 것이며 실제 응용하기 위하여 납땀하는 경우에는 필요하지 않는 부분이다. 인의 확산에 의한 sheet 저항을 60 Ω/□로 하면 전지 A, B, C의 수평저항은 각각 0.04, 0.02, 0.17 이고, 수평저항, 기관의 벌크 저항, 접촉저항 및 금속의 직렬저항을 합하여 전체 직렬저항(R_s)이 된다. 그림 1에서 a, b는 불순물 확산에 의한 sheet 저항 측정을 위하여, c와 d는 diode 특성 및 접촉저항을 측정하기 위하여 넣은 시험소자이다.

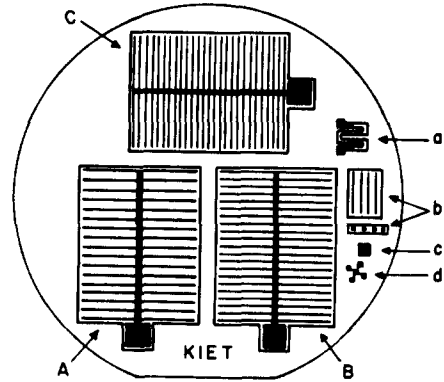


그림 1. 설계된 전지(A, B, C)의 grid 모양과 각종 시험소자(a, b, c, d)

Fig 1. Grid patterns for designed cells (A, B, C) and various test devices (a, b, c, d).

3) 제조 공정

D.I. water와 H₂SO₄ : H₂O₂ = 4: 1 용액 및 HF : H₂O = 1: 10 용액을 이용하여 세척된 실리콘 웨이퍼를 1100 °C에서 60분간 wet oxidation을 하여 실리콘 산화막의 두께(t_{ox})가 약 6300 Å 되도록 하였다.

앞면의 산화막을 남겨두고 뒷면의 산화막을 제거한 후 뒷면에 P⁺를 형성시켜 주었다. P⁺형성은 940 °C N₂ 분위기에서 60분간 봉소를 predeposition하고 봉소 glass를 붙인 상태로 1145 °C, N₂/O₂ 분위기에서 3시간 동안 확산시킴으로써 이루어졌다.

봉소 predeposition 후 R_□ = 35 ~ 37 Ω/□, x_j = (0.5 ± 0.1) μm이고 1145 °C에서 확산 후에는 R_□ = 4 ~ 8 Ω/□, x_j = (7 ± 1) μm이다. 뒷면 P⁺의 표면 불순물 농도(C_s)는 10¹⁹/cm³ 정도이다. 앞면 N⁺를 만들기 위하여 인을 확산할때 뒷면을 보호하기 위하여 1100 °C에서 10분동안 wet oxidation을 하며, 이어 N₂ 분위기에서 30분간 oxide annealing을 하였다. 이때 t_{ox} = 2300 Å이며 R_□와 x_j는 거의 변함이 없었다.

앞면의 산화막을 제거한 후 앞면에 N⁺를 형성시켜 주었다. N⁺형성은 900 °C, N₂/O₂ 분위기에서 10분동안 인을 predeposition하여 R_□ = 36 ~ 40 Ω/□, x_j = (0.45 + 0.05) μm를 얻고, 인 glass를 제거한 후 800 °C, O₂ 분위기에서 60분간 확산 및 annealing을 함으로써 이루어졌으며 이로써 고온 공정은 일단 끝난다. 이때 웨이퍼는 앞면의 R_□ = 50 ~ 66 Ω/□와 x_j = (0.47 + 0.05) μm이고 뒷면의 R_□ = 6 ~ 11

Ω/\square 와 $x_j = (8 \pm 1) \mu\text{m}$ 인 N^+PP^+ 형이 된다.

금속을 부착하여 전극을 만드는 과정(metalization)은 처음 공정을 시작할때 이상으로 잘 세척되어야 한다. 본 실험에서는 재료의 선택에서 언급한 바와 같이 $\text{Ti}/\text{Pd}/\text{Ag}$ 삼층금속막을 진공 증착하였다. 진공증착은 3 가지 금속을 진공증착기 속에 배치하고 진공도가 10^{-6}torr 에서 Ti , Pd , Ag 순서대로 각각 $(800 \pm 100) \text{ \AA}$, $(300 \pm 50) \text{ \AA}$, 5000 \AA 입혔다. 앞뒤에 삼층금속막이 입혀지면 앞면에 사진식각 과정을 거치는데 이때 Ti , Pd , Ag 의 etching 용액은 각각 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$, $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:2$, $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{HAC}:\text{H}_2\text{O} = 150:10:30:25$ 이며 etching 시간은 각각 10 초, 60 초, 60 초 소요되었다. 이들 금속의 etching은 어려우며 etching 용액과 시간은 대단히 중요한 요소가 된다. 일단 금속막이 정의되

어 앞뒤에 전극형성이 되면 Ag 전기도금을 하여 삼층금속막의 두께를 $5 \mu\text{m}$ 이상으로 만들어 직렬저항을 적게 하여야 한다. 전기도금액은 $\text{KCN} + \text{AgCN} + \text{K}_2\text{CO}_3$ 용액이고 전류 밀도는 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 전압은 $1 \sim 2 \text{ volts}$ 로 하여 도금액의 농도를 균일하게 유지하기 위하여 magnetic stirrer 를 사용하였다.

광반사 방지막은 10^{-3} torr , 400°C 에서 2분 30초간 SiH_4 , NH_3 , N_2 gas 를 plasma chamber 내에 넣어주어 입혔다. 이렇게 plasma deposition 하여 얻은 Si_3N_4 막은 ellipsometer 로 측정한 결과 $(750 \pm 30) \text{ \AA}$ 의 두께를 가지며 굴절율은 2.0 ± 0.05 이다.

Si_3N_4 막을 덮은 후 패드는 $\text{HAC}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{F} = 2:3:3$ 용액으로 노출시키며, 마지막으로 좋은 음성 접촉을 만들며, 전지의 수명을 길게 하기 위하여 550°C , H_2/N_2 분위기에서 10분동안 alloy 하였다.

표 1. N^+PP^+ 전지 제조에 적용한 표준공정
Table 1. Standard process for N^+PP^+ cell fabrication.

| Sequence | Operation | Process control parameter | | | |
|----------|-----------|----------------------------------|---------------------------------------|------------|--|
| | | Temperature ($^\circ\text{C}$) | Ambient | Time(min.) | |
| 10 | INCI | | | | Initial cleaning |
| 20 | OXBM | 1100 | Wet O_2 | 60 | Oxidation for boron diffusion |
| 30 | BOMB | | | | Back open mask for boron diffusion |
| 40 | BPDB I | 940 | BN | 60 | Boron predeposition I for back p^+ |
| 45 | BPDB II | 1145 | N_2/O_2 | 180 | Boron predeposition II for back p^+ |
| 50 | BGRL | 1100 | Wet O_2 | 10 | Boron glass removal |
| 60 | BDOF I | 1100 | Wet O_2 | 10 | Boron drive -in and oxidation for p^+ |
| 65 | BDOF II | 1100 | N_2 | 30 | Boron drive -in for p^+ |
| 70 | FOMB | | | | Front open mask for phosphorus diffusion |
| 80 | PPDF | 900 | $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{POCL}_3$ | 10 | Phosphorus predeposition for N^+ |
| 90 | PGRL | | | | Phosphorus glass removal |
| 100 | PDIA | 800 | O_2 | 60 | Phosphorus drive -in anneal |
| 110 | BEPM | | | | Back etch and precleaning for metalization |
| 120 | FBMD | | | | Front and back metal deposition |
| 130 | MFMD | | | | Mask for front metal definition |
| 140 | TST1 | | | | Evaluation after metal definition |
| 150 | AGEP | | | | Silver electroplating |
| 160 | TST 2 | | | | Evaluation after electroplating |
| 170 | SNPD | 400 | SiH_4/NH_3 | 2.5 | Silicon nitride plasma deposition |
| 180 | SNEP | | | | Silicon nitride etch for pad open |
| 190 | TST 3 | | | | Evaluation after AR coating |
| 200 | ALOY | 550 | N_2/H_2 | 10 | Alloy for metal |
| 210 | FTST | | | | Final evaluation |

이상과 같은 중요과정을 설명하였으나 이 중요과정 사이에는 다른 간단한 과정이 들어가며 이들이 순서대로 행해질 때 하나의 완전한 전지를 만들어 낼 수 있는데 각 과정을 순서대로 정리한 것이 표 1에 있으며 이 공정을 표준공정이라 부르기로 하자. 본 연구에서는 표준공정 이외에도 불순물 투입 분위기, 시간, 온도를 달리하여 여러 가지 전지를 만들었는데 NPP-20 ~NPP-28 까지는 인 predeposition 시간만 달리한 것으로 각각 3분부터 2분 간격으로 19분까지 하였다. 이중 NPP-24는 표준공정에 따른 것이다. N⁺ annealing 만 달리한 것은 NPP-30 이 annealing을 전혀 하지 않는 것이며 NPP-31, 32는 60분을 하였는데 각각 O₂ 와 N₂ 분위기에서 하였으며, NPP-33, 34는 N₂ 분위기에서 각각 120분, 180분간 행하였다. 붕소 predeposition 시간을 달리한 전지는 NPP-10, 11, 12, 13인데 이들은 60, 120, 180, 360분의 predeposition 시간을 취한 것들이다. 이상은 비저항이 1~10 Ω·cm의 웨이퍼로 만든 것이며 LSR 10, 11, 12는 표준공정에 따르되 비저항이 0.5~2 Ω·cm 범위에 있는 웨이퍼로 만든 것이다. N⁺PP⁺와 비교하기 위하여 N⁺P 전지인 NP-10도 만들었는데 이 전지는 표준공정에 따른 것이나 N⁺를 만들기 위한 붕소 확산 공정은 하지 않은 것이다.

3. 측정 및 결과

태양전지에 관계되는 변수로는 sheet 저항(R_□), 접합깊이(X_j), 박막두께등 공정변수와 개방전압(V_{OC}) 단락전류(I_{SC}), 직렬저항(R_S), 누설저항(R_{SH}), 다이오드 상수(γ), 포화암전류 밀도(J_{D0}), 충실도(FF) 및 효율(η)등의 전기적 변수가 있다.

1) 공정변수 측정

R_□는 확산시 monitor 웨이퍼를 넣어 4 point probe resistivity meter 로 측정하며 X_j는 접합부를 5°의 각도를 주어 깎은 뒤 CuSO₄:HNO₃:HF:H₂O = 1:1:4:80 착색용액으로 처리하여 현미경으로 측정한다. 사용한 현미경의 정밀도가 0.2 μm이므로 0.5 μm 이하의 깊이를 측정하기에는 어려운 점이 많았다. 정확한 접합깊이는 불순물 profile 과 더불어 spreading resistance meter 로 정확히 측정할 수 있다. 본 논문에서 제시하는 X_j의 값은 표준공정을 거친 것에 대한 값 이외에는 SUPREM II^[14]에 의한 이론적인 것이다. SiO₂와 Si₃N₄ 두께는 일차적으로는 color chart에 의하여 그 다음은 ellipsometer에 의하여 측정하였으며 금속 박막의 두께는 박막을 etch-

ing 한 후 금속 두께에 의한 반사 무늬의 수를 현미경으로 세어 계산하였다. 금속 각층의 두께는 crystal monitor에 의하여 측정한다.

2) 표준조명 및 표준 태양전지

정확한 전기적 변수를 얻으려면 입사광의 파장에 대한 강도와 전체 강도를 알아야 한다. 본 연구에서 사용한 광원은 현재 많이 사용하고 있는 GE사의 ELH lamp이며 파장에 따른 특성은 AM 1과 비교하여 그림 2에 도시하였다.

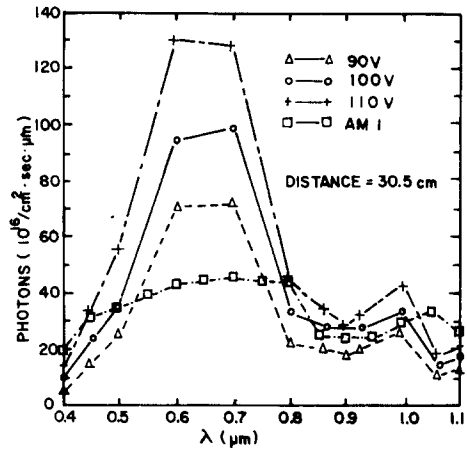


그림 2. AM 1 스펙트럼과 비교한 파장에 대한 광의 강도

Fig. 2. Output response curves for GE EHL lamp compared with simplified AM 1 spectrum.

실제 측정에는 100 volts 를 공급하고 30.5cm에서 100mW/cm²을 얻어 사용하였다. 100mW/cm²의 입사광이 전지에 조사되고 있는지를 확인한 면적 4cm², 효율 11.6%를 가지는 표준전지를 사용하였다.

3) 전기적 변수의 측정

I-V 특성곡선은 부하저항을 변화시키는 대신 ramp generator 로 역방향의 전압을 걸어주어 X-Y recorder 에 그려냈다. Ramp generator 의 ramp전압은 콘덴서를 충전하여 얻었고 I-V곡선을 그리는데는 약 5초가 소요되도록 정전류의 크기를 조정 하였다.^[13] 이렇게 얻은 I-V 특성곡선으로 부터 개방전압, 단락전류, 충실도 및 효율을 얻는다. 직렬저항은 입사광이 없는 상태에서 diode 특성과 표준조명하에서 얻은 I-V 특성곡선을 이용하여 계산하였다.^[6] 누설 저항은 0.5 V의 역방향 전압(V_R)에서 전류(I_R)를 읽

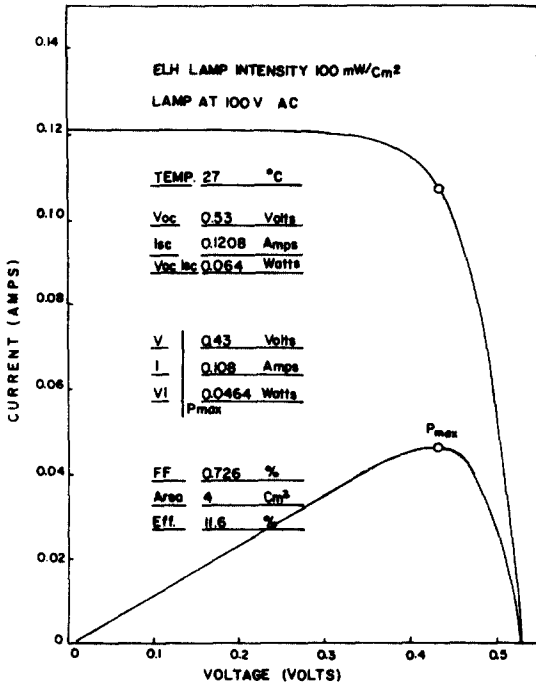


그림 3. RCA에서 만들고 NASA에서 확인한 표준 전지의 I-V 특성 및 출력곡선
 Fig. 3. I-V and power curves of a standard solar cell made by RCA and confirmed by NASA.

어 $R_{sh} = 0.5/I_R$ 에서 계산한 값이다. $V_R - I_R$ 특성은 재결합 및 avalanche 효과에 의하여 직선적이지 않기 때문에 $V = V_R$ 에서 $R_{sh} = dV_R/dI_R$ 값이 적어지며, 따라서 이값을 기준으로 하는 것이 안전하다. 온도에 대한 V_{oc} , FF, η 의 특성 측정에는 온도를 일정하게 유지할 수 있고 투명하여 빛의 흡수가 비교적 적은 글리세린 용액을 사용하였다. 제조한 전지들로부터 측정된 공정 및 전기적 변수의 값을 모아 표 2에 실었다.

4. 논 의

1) 인 확산의 영향

인 predeposition에 의한 영향을 보기 위하여 predeposition 시간을 3분에서부터 19분까지 2분 간격으로 취한 NPP-20 ~ NPP-28까지 9개의 전지를 만들었으며 공정변수에 대한 결과는 그림 4에, C_s 와 Q_f 는 각각 N^+ 영역의 표면농도와 캐리어 도오스(dose)이다.

그림 4와 5에서 predeposition 시간을 길게 할수록 X_j 가 깊어지고 C_s 가 증가하며 I_{sc} 는 떨어지고 V_{oc} 가 증가하기 때문에 암전류가 감소하고 앞표면 재결합을 줄일 수 있기 때문이다. FF도 C_s 와 같은 경향을 나타내는데 그 이유는 sheet 저항이 감소하고 도오핑

표 2. 표준공정 및 P와 B주입 조건을 달리한 전지에 대한 각종 변수의 값
 Table 2. Characteristics of parameters for the cells fabricated by applying standard process and off - standard process in B-and P-diffusion.

| Cell | X_j (μm) | C_s ($10^{20}/cm^3$) | R_{\square} (Ω/\square) | I_{sc} (mA) | V_{oc} (V) | FF (-) | n (%) | R_s (Ω) | R_{sh} (k Ω) | J_{Do} ($10^{-11} A/cm^2$) | |
|-----------|----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------|-----------|----------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------------|------|
| NPP - 10* | 4.2 | 1.4 | 5.5 | 103 | 0.554 | 0.767 | 13.0 | - | 2.0 | - | - |
| - 11* | 4.8 | 1.4 | 3.9 | 104 | 0.565 | 0.773 | 13.3 | - | 3.5 | - | - |
| - 12* | 7.0 | 1.4 | 3.0 | 107 | 0.555 | 0.775 | 13.7 | - | 2.1 | - | - |
| - 13* | 9.4 | 1.4 | 2.0 | 102 | 0.555 | 0.776 | 13.1 | - | 53.0 | 1.4 | 1.05 |
| - 30 | 0.46 | 2.7 | 40.0 | 99 | 0.543 | 0.779 | 12.8 | - | 35.0 | - | - |
| - 31 | 0.46 | 3.1 | 53.0 | 105 | 0.555 | 0.800 | 13.9 | 0.16 | 36.0 | - | - |
| - 32 | 0.50 | 2.4 | 41.0 | 105 | 0.551 | 0.800 | 13.8 | 0.19 | 20.0 | 2.4 | 1.07 |
| - 33 | 0.54 | 2.2 | 36 | 101 | 0.550 | 0.796 | 13.2 | 0.20 | 20.0 | - | - |
| - 34 | 0.60 | 2.1 | 35 | 101 | 0.550 | 0.792 | 13.1 | 0.11 | 5.0 | - | - |
| NP - 10 | 0.57 | 2.0 | 37 | 103 | 0.501 | 0.703 | 10.8 | 0.20 | 10.0 | 6.0 | 1.2 |
| NPP - 24 | 0.46 | 3.1 | 53 | 107 | 0.556 | 0.790 | 14.0 | - | 36.0 | - | - |
| NPP - 26 | 0.50 | 3.2 | 47 | 110 | 0.557 | 0.793 | 14.4 | - | 3.5 | 6.0 | 1.13 |
| LSR - 10 | 0.46 | 2.1 | 53 | 103 | 0.585 | 0.801 | 14.4 | 0.11 | 25.0 | 1.5 | 1.11 |
| - 11 | 0.42 | 3.1 | 65 | 106 | 0.570 | 0.805 | 14.2 | 0.17 | 35.0 | 0.2 | 1.00 |
| - 12 | 0.42 | 2.7 | 65 | 106 | 0.569 | 0.807 | 14.5 | 0.17 | 35.0 | 0.24 | 1.00 |

*; x_j , C_s , R_{\square} of back boron diffused p+

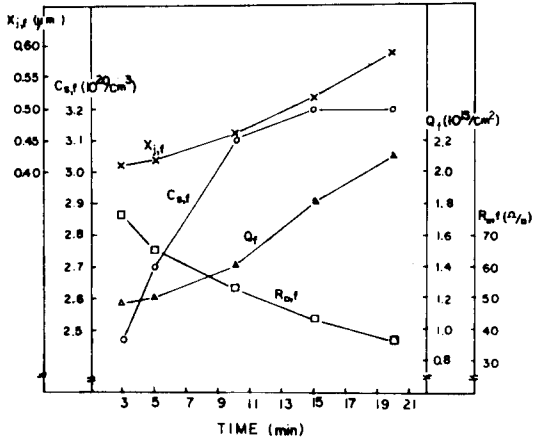


그림 4. 900 °C에서 인 predeposition 시간을 달리 하였을 때 얻은 공정변수의 변화

Fig. 4. The variation of process parameters depending on P predeposition time at 900 °C.

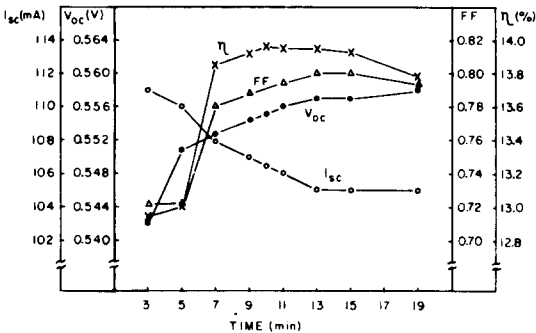


그림 5. 900 °C에서 인 predeposition 시간을 달리 하였을 때 얻은 전기적 변수의 변화

Fig. 5. Trends of process parameters depending on P-predeposition time at 900°C.

균일성이 좋아져 누설저항이 감소하기 때문이다.

인 annealing 은 표 2에서 NPP - 30, 31, 32, 33를 비교하면 60분이상 O_2 와 N_2 분위기에서 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

Annealing 은 가능한한 X_j 를 움직이지 않고 불순물 확산으로 생기는 결함을 없애주며 재결합을 줄이자는데 목적이 있다. O_2 를 택하면 N_2 에 비하여 접합 깊이가 덜 움직이며 금속을 입히기 전에 dry oxidation 에 의하여 표면을 좋게하여 표면 재결합을 줄인다.^[15] 이때 HCl 또는 TCE gettering 을 하면 더욱 좋아질 것이 기대된다.

2) 붕소 확산의 영향

뒷면에 P^+ 를 형성하기 위한 붕소 predeposition 은 940 °C 와 1145 °C 의 두 단계를 거친다. 두번째 단계에서는 시간을 1, 2, 3, 6 시간으로 변화시켰으며 NPP - 10, 11, 12, 13 이 이에 해당하는 전지들이다. 표 2에서 보인 바와 같이 $X_j = 4\mu\text{m}$ 에서 $X_j = 9\mu\text{m}$ 까지 변화시켰으나 전지의 특성에는 거의 변화가 없다. 그 이유는 10 mil 정도의 베이스 두께에 수 μm 의 깊이가 묻혀지지 않기 때문이다. 그러나 NP - 10 과 비교하여 I_{sc} 는 30.6 mA/cm² 에서 31.8 mA/cm² 으로, V_{oc} 는 0.50 volt 에서 0.56 volt 로 FF는 0.70 에서 0.80 으로 개선되었다.

3) 기판의 두께와 비저항에 의한 영향

NPP 전지는 비저항 1 ~ 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 기판을 사용한 것이며 LSR 은 0.5 ~ 2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 기판을 사용한 전지들이다. 표 2에서 LSR 과 NPP 전지들을 비교해 보면 I_{sc} 는 NPP 가 약 5%, V_{oc} 는 LSR 이 약 5% 더 높다는 것을 알 수 있다. 기판의 두께에 관한 영향을 알아보기 위하여 14 mil, 7 ~ 8 mil 두가지 웨이퍼를 사용하였는데 다른 점은 관찰되지 않았다. 그 이유는 4 mil 이상에서는 I_{ph} 가 포화되기 때문이다.^[11]

4) 암전류 특성

실리콘 확산전지에서의 암전류는 실리콘 내부에서의 재결합에 의한다. 본 실험에서는 P^+ 를 만들어 줌으로써, N^+P 에 비하여 N^+PP^+ 에서 암전류가, $N^+P - 10$ 과 LSR - 11, 12 전지들을 비교하면 $6.0 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ 에서 $2.4 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ 까지 줄일 수 있었다. 그림 6은 LSR - 11 전지에 대하여 암전류 특성 곡선을 보여주며 이 곡선에서 포화암전류 (J_{D0})와 다이오드 상수 (τ)를 계산하였다.

5) 그리드 설계의 영향

Grid 는 8개/cm, 10개/cm, 12개/cm로 설계되었다. 접합깊이가 0.4 ~ 0.5 μm 로 깊고 N^+ 의 sheet 저항이 40 Ω/\square 로 낮으며 전체적인 직렬저항이 0.17 Ω 이하여서 그리드 수의 변화에 따른 영향은 찾아보기 어려웠다.

6) AR coating 에 의한 영향

표 3에 보인 바와 같이 Si_3N_4 AR coating 에 의하여 V_{oc} 는 2 ~ 3%, I_{sc} 는 30 ~ 38% 정도로 증가시켜 결과적으로 3 ~ 4% 까지 효율을 증가시킨다. 그림 7에서는 표준공정을 거치고 표면에 750 Å 의 Si_3N_4 광반사 방지막을 하였을 때 파장에 대한 spectral response 를 나타내는 광전류 (R), internal quantum efficiency (Q) 및 reflectance (ρ)를 볼 수 있다. 여기서 R (λ)는 1 watt 의 단색광을 주었을 때 외부에서 측정

한 단락전류이며, $Q(\lambda)$ 는 전지에 photon 하나가 흡수되었을때 단락전류에 기여하는 전자의 수가 되며 이 두 변수의 관계는 $R(\lambda) = [1 - \rho(\lambda)] / 1.2398$ ($\mu\text{m W/A}$)이다. 여기서 보면 $Q(\lambda)$ 는 파장 $0.5 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 까지 90%이상의 값을 가져 넓은 영역에서 좋

은 특성을 보여주며 광의 흡수는 85%이상이 $0.55 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 영역에서 일어나 좋은 광반사 방지가 되었음을 보여준다. Spectral response, $R(\lambda)$ 는 단파장 영역에서 그리 좋은 편이 아니어서 X_j 가 깊다는 것을

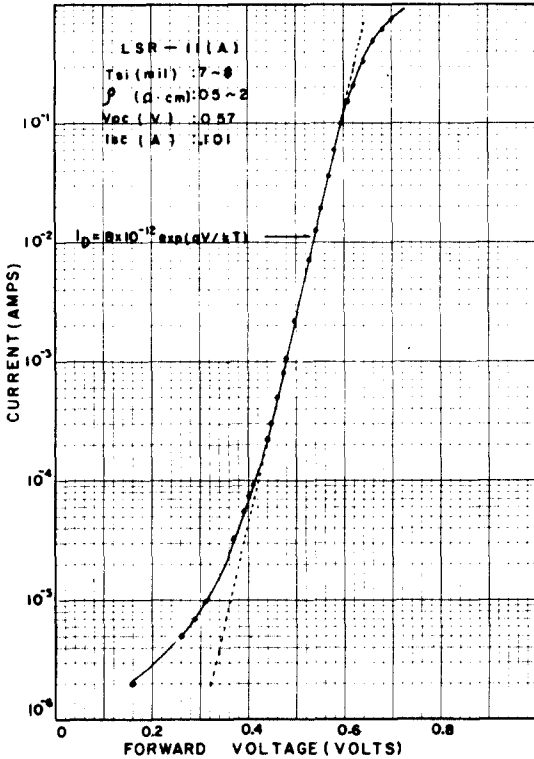


그림 6. LSR-11 전지의 암전류 특성
Fig 6. A typical dark current characteristics of LSR-11 cell.

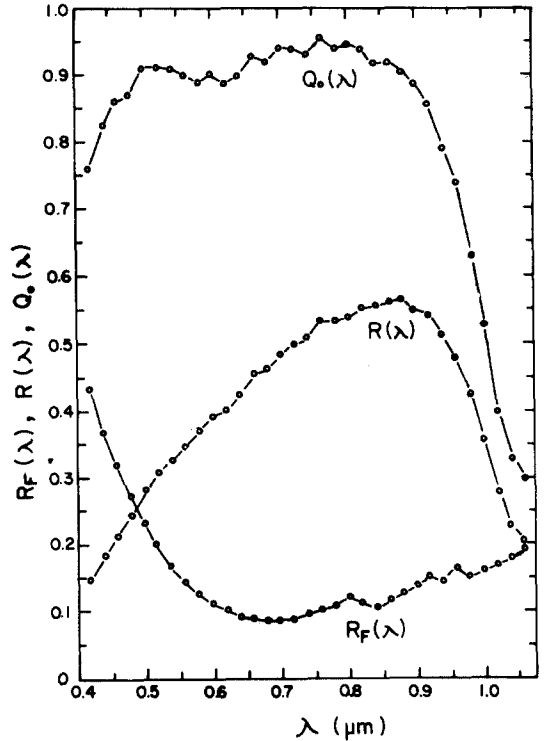


그림 7. 파장에 따른 NPP-30의 $R(\lambda)$, $Q(\lambda)$, $\rho(\lambda)$ 의 변화
Fig 7. Spectral characteristics of $R(\lambda)$, $Q(\lambda)$, $\rho(\lambda)$ for NPP-30.

표 3. Si_3N_4 광반사 방지막에 의한 전지 특성 개선

Table 3. Cell Performance improvement due to Si_3N_4 coating.

| Cell | Before AR coating | | | | After AR coating | | | | Improvement (%) | | | |
|--------|-------------------|----------|-----|------------|------------------|----------|-----|------------|-----------------|----------|-----|------------|
| | Voc (V) | Isc (mA) | FF | η (%) | Voc (V) | Isc (mA) | FF | η (%) | Voc (V) | Isc (mA) | FF | η (%) |
| NPP-21 | .53 | 74 | .78 | 9.1 | .54 | 97 | .80 | 12.5 | 1.9 | 31.1 | 2.6 | 3.4 |
| NPP-27 | .54 | 77 | .80 | 9.9 | .56 | 106 | .80 | 14.1 | 3.7 | 37.7 | 0 | 4.2 |
| NPP-28 | .54 | 76 | .78 | 9.9 | .55 | 101 | .79 | 13.1 | 1.9 | 32.9 | 1.3 | 3.2 |
| NPP-29 | .52 | 75 | .77 | 8.9 | .54 | 100 | .78 | 12.3 | 1.9 | 33.3 | 1.3 | 3.4 |
| NPP-34 | .52 | 72 | .78 | 8.7 | .53 | 95 | .80 | 12.2 | 3.8 | 31.9 | 2.6 | 3.5 |
| LSR-10 | .56 | 75 | .79 | 9.9 | .59 | 102 | .80 | 14.3 | 5.3 | 36.0 | 1.3 | 4.4 |
| LSR-11 | .56 | 73 | .80 | 9.7 | .58 | 95 | .81 | 13.3 | 3.6 | 30.1 | 1.3 | 3.7 |

해 준다. 이론적인 규명 및 개선방안에 대한 구체적인 예전은 논문 II에서 밝혔다.

7) N⁺P와 N⁺PP⁺ 전지의 비교

그림 8은 100mW/cm² 표준광에 대한 N⁺P(NP-10)과 N⁺PP⁺(LSR-10)전지의 I-V 특성을 보인 것

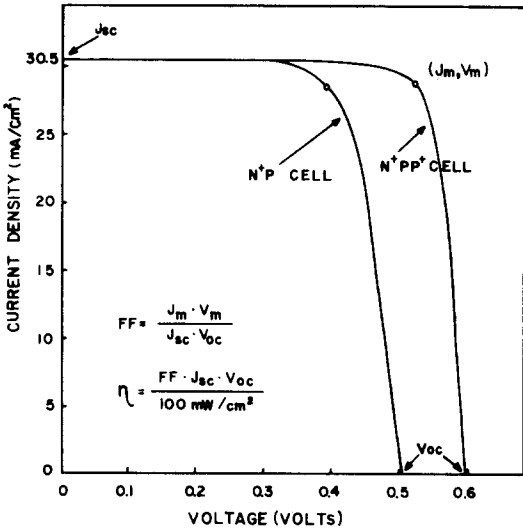


그림 8. N⁺P (NP-10)과 N⁺PP⁺(LSR-10) 전지의 I-V 특성비교

Fig. 8. Comparison of I-V characteristics for N⁺P (NP-10) and N⁺PP⁺ (LSR-10).

이며 표 4는 이들 두 전지로부터 변수들의 값을 정리하여 모아 본 것이다.

표 4. 100 mW/cm²의 표준광의 조사에 대한 N⁺P와 N⁺PP⁺ 전지의 변수비교

Table 4. Comparison of N⁺P and N⁺PP⁺ cell parameters measured under 100 mW/cm² illumination.

| | N ⁺ P(NP-10) | N ⁺ PP ⁺ (LSR-10) |
|---------------------------|-------------------------|---|
| JDo (A/cm) | 6 × 10 ⁻¹¹ | 1.5 × 10 ⁻¹¹ |
| τ | 1.2 | 1.11 |
| Rs (Ω) | 0.2 | 0.11 |
| Rsh (KΩ) | 10.2 | 25.0 |
| Voc (V) | 0.501 | 0.585 |
| Jsc (mA/cm ²) | 30.6 | 30.6 |
| FF (%) | 70.3 | 80.1 |
| ηtotal (%) | 10.9 | 14.3 |
| ηactive (%) | 12.0 | 16.0 |

P⁺를 불이므로 전면적 효율에서 3.4%, 수광면적 효율에서 4% 개선되었음을 보여주며 특히 효율 개선이 주로 Voc와 FF의 증가에 의한 것임을 알 수 있다. Voc는 주로 P⁺의 영향으로 베이스 영역의 압전류가 감소된 것을 보여주며, FF의 증가는 주로 Rs의 감소에 기인한 것으로 P⁺에 의하여 좋은 음성 접촉이 이루어진 것을 알 수 있다.

태양전지는 보통 20년동안 견딜수 있게 만들어져야 하는데 Ti/Pd/Ag 삼층전극만이 현재 이 조건을 만족시킨다.^[12] Life time test는 현재도 진행중이며 1년반 전에 만들어진 전지에서 아무런 열화현상이 일어나지 않고 있다. 온도에 대한 특성변화는 20~140°C 온도 범위에서 측정하여 그림 9에 도시하였다.

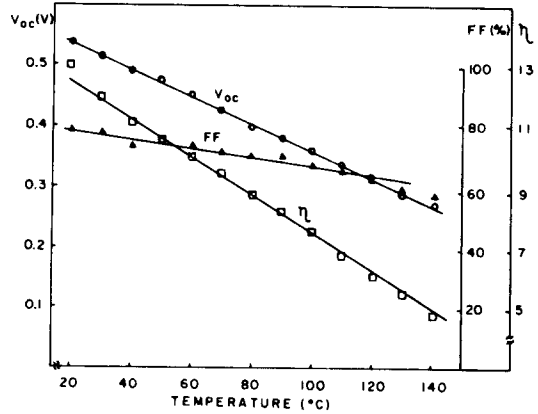


그림 9. NPP-21 전지의 Voc, FF 및 η에 대한 특성

Fig. 9. Temperature dependence of Voc, FF and η for NPP-21.

Isc의 변화는 거의 없어 생략하였다. 전지의 열화현상은 주로 실리콘과 금속전극의 접촉이 나빠져 직렬 저항을 증가시키는데 공정이 어렵긴하지만 Ti/Pd/Ag 전극이 이 문제를 해결해 주며 고효율 태양전지에는 다른 방법을 찾는 것이 현재는 어려울 것 같다.

5. 결 론

본 연구에서는 전면적 효율 10.9%, 수광면적 효율 14.3%의 N⁺P형 태양전지에 BSF를 만들어 전면적 효율 14.4%, 수광면적 효율 16%의 고효율 N⁺PP⁺ 태양전지를 만드는 표준공정을 개발하여 생산가능하게 하였다. 효율 향상에 고려한 사항은

- 1) 단락전류를 높이기 위한 접합깊이와 N⁺층의 불순물 농도 조정,
- 2) P⁺를 형성하기 위한 붕소의 농도 조정으로 직

렬저항 감소와 캐리어의 수명연장,

3) 안정성 있는 Ti/Pd/Ag 삼층금속전극의 증착과 직렬저항을 효과적으로 줄이기 위한 Ag 전기도금,

4) 전지수명을 고려한 N_2/H_2 분위기에서의 all- o_y ,

5) 경제적이고 효율적인 plasma Si_3N_4 광반사막 형성등이다.

앞으로의 과정은 ion implantation 방법으로 얇은 접합깊이($< 0.2 \mu m$)를 얻어 단락전류를 증가시켜 고효율 태양전지를 만드는 공정개발과 생산가를 낮추기 위하여 in-line ion implantation 을 쓰는 불순물 주입 및 screen printing 에 의한 전극형성으로 만드는 공정을 개발하여야 하며, 이론적인 연구도 수반되어야 할 것이다. 본 논문에 이어 게재된 "이론적인 고찰 및 효율 개선"에서는 지금까지 한 실험을 이론과 부합시키고 나아가 더욱 효율을 개선하기 위하여 어떤 방법이 있나를 살펴 보기로 한다.

謝 辭

이 연구는 정부 출연금에 의하여 한국전자기술연구소에서 수행되었으며 여러 분, 여러 기관의 도움에 의하여 결실이 맺어졌음을 알려 드립니다. 진공증착을 가능하게 하여 주신 한국과학기술연구소 반도체 재료실과 경북대학교 공과대학 전자재료 실험실, 광반사 방지막을 입혀 주신 삼성전자 반도체부 개발실에 계시는 여러 분, 전지의 spectral response 를 조사하신 한국표준연구소 임동진 박사님과 표준광원과 표준전지를 빌려서 보내 주신 미국 Zerox 회사의 배명승 박사님께 감사를 드립니다.

參 考 文 獻

1. E. Bucher, "Solar Cell Materials and Their Basic Parameters", Appl. 17, pp. 1-25, 1978.
2. V. L. Dalal, "Design Considerations for a - Si Solar Cell", IEEE Electron Devices, Vol. ED-27, No 4, PP. 662-670, 1980.
3. Joseph J. Loferski, "Solar-Cell Arrays", IEEE Spectrum, Vol. 17, No 2, PP. 26-31, Feb. 1980.
4. H. T. Weaver & R. D. Nasby, "Minority, Carrier Life Times in Silicon Solar Cells Determined from Special and Transient Measurements", Solid-State Electronics, Vol. 23, PP. 687-691, 1979.

5. Charles E. Backus, "Concentrators", IEEE Spectrum, Vol. 17, No 2, PP. 34-36, Feb. 1980.
6. Jong Duk Lee, "Fabrication of Diffused N^+P Solar Cell", KIET Report, CE2-0016, Dec. 1979.
7. John A. Scott - Monck, "Advanced Silicon Solar Cell Production Technology", J. Energy, Vol. 2, No 3, May - June 1978.
8. Jerry G. Fossum, "Physical Operation of Back - Surface - Field Silicon Solar Cells", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-24, No 4, PP. 322-325, 1977.
9. M. S. Bae and R. V. D'Aiello, " P^+/N high - Efficiency Silicon Solar Cells", Applied Physics Letters, Vol. 31, No 4, Aug. 1977.
10. Martin Wolf, "Updating the Limit Efficiency of Silicon Solar Cells", IEEE Trans., Vol. ED-27, No 4, PP. 751-760, Apr. 1980.
11. David L. Pulfrey, "Photovoltaic Power Generation", Van Nostrand Reinhold Co., 1978.
12. L. R. Geretch, H. Ficher, E. Link, S. Mates and W. Pschunder, "Contribution to Silicon Solar Cell Technology", Energy Conversion, Vol. 12, PP. 103-107, 1972.
13. Jong Duk Lee, "Fabrication of High Efficiency N^+P^+ Solar Cells", KIET Report, CE2-0016-1, Oct. 1980.
14. D. A. Antoniadis and R. W. Dutton, "Models for Computer Simulation of Complete IC Fabrication Process", IEEE J. Solid-State Circuits, Vol. SC-14, No 2, PP. 490-500, 1979.
15. Jerry G. Fossum, "The Importance of Surface Recombination and Energy Band Gap Narrowing in PN Junction", IEEE Trans., Vol. ED-26, No 9, PP. 1294-1365, 1979.

