

Al-MIS (p-Si) 太陽電池의 AR Coating 方法

(On the AR Coating Method of Al-MIS (p-Si) Solar Cell)

嚴慶淑*, 白壽鉉**

(Kyung Sook Aum, Su Hyon Paek)

要約

Al-MIS (p-Si) 태양전지의 최대 효율은 Al 박막을 $0.6 \text{ \AA}/\text{sec}$ 이하의 속도로 증착시켜 80 \AA 인 두께가 되었을 때임을 알았다.

ZnS와 SiO로 AR coating을 했는데, 單層被膜일 때는 각각 570 \AA 과 690 \AA 인 박막 두께에서 최대 I_{sc} 를 나타냈다. 이는 quarter-coating 조건인 $n_1 d_1 = \lambda/4$ 를 만족함을 알았다. 二重層被膜일 때는 한 층을 單層被膜때의 最適 두께를 유지하면서 다른 한 층을 조절했다. 이때의 최대 I_{sc} 는 單層被膜일 때와 비슷한 값이었으나 넓은 범위의 두께에서 그 값이 그대로 유지되었다.

한편 $d_{ZnS}/d_{SiO} = 1.9/2.3 = 570/690$ 인 관계를 유지하면서 總 두께를 각각의 單層被膜때의 最適 두께 수에 대해서 70~90%로 얇게 했을 때 앞에서 논의한 어떤 경우보다도 20%이상의 더 높은 I_{sc} 를 얻을 수 있었다. 따라서 높은 효율을 얻으면서 정밀한 두께 조절이 不必要한 새로운 AR coating 方法을 얻었다.

Abstract

We found that the maximum efficiency of Al-MIS (p-Si) solar cell was shown at 80 \AA thickness of Al-film which was deposited with slower velocity than $0.6 \text{ \AA}/\text{sec}$.

It was coated with ZnS and SiO for Anti-Reflecting. In single coating, ZnS and SiO film had maximum I_{sc} at 570 and 690 \AA thickness, respectively. We confirmed that these results agreed well with the quarter coating condition; $n_1 d_1 = \lambda/4$. In double coating, we held the one layer with its optimum thickness in single coating and controlled the other layer. The maximum value of I_{sc} in this case was almost the same with it in single coating but was maintained its value in so wide range of thickness.

Keeping the relation; $n_1 d_1 = n_2 d_2$ as another way, we made the total thickness of film thinner to 70-90% of the sum of each optimum thickness in single coating. In this case I_{sc} was higher value than 20% of it in any other previous case and was retained so wide range of thickness.

I. 序論

太陽電池의 效率을 높이기 위하여 I_{sc} (short circuit current), V_{oc} (open circuit voltage) 또는 F.F. (fill factor)을 증가시킨다. 최근에 와서 MIS 太陽電池에

AR coating을 하여 그 효율을 15% 이상까지 올리고 있다.^{1)~4)} 太陽電池의 等價回路에 依하면 I_{sc} 는 表面反射와 直列抵抗에, V_{oc} 는 절연층과 포텐셜 장벽을 만드는 金屬의 種類 및 並列抵抗에, 그리고 F.F.는 直列抵抗과 並列抵抗에 依해 各各 영향을 받는다. 이들 抵抗은 金屬박막의 증착속도와 금속의 종류에 따른다. 表面反射가 많으면 入射光의 強度가 弱하여 I_{sc} 가 감소하므로 AR coating을 하여 그 反射에 依한 손실을 最小로 할 수 있다. 그러나 AR coating에 관해서는 被膜의 두께

*準會員, **正會員, 漢陽大學校 工科大學 材料工學科
(Dept. of Materials Eng., Han Yang Univ.)

接受日字: 1984年 8月 14日

조절이 정밀하여야 하므로 기술적인 면에서 많은 문제가 있다. 따라서 光學的인 反射法則으로 計算된 最適 두께에 가깝도록 적당히 조절 할 수 밖에 없다.^{15,6)} 被膜 두께에 따른 反射현상은 조사된 바가 있으나 MIS 太陽電池에서의 最適인 被膜 두께가 결정된 바는 없다.¹⁷⁾

本 研究에서는 Al-MIS 太陽電池에서 最適 두께의 금속박막을 증착시킨 후 그 위에 AR coating을 單層과 二重層으로 하여 그 層의 두께와 I_{sc} 간의 관계를 찾고 그것을 分析하여 AR coating 方法을 개선하고자 한다.

II. 理論的 考察

AR coating은 最大의 光透過率을 가진 材料와 最適의 被膜 두께를 결정해야 된다. AR coating 材料와 그 굴절율을 표 1에 수록했다.^{14,8)}

표 1. AR-Coating 物質의 굴절율; n

Table 1. "n" of AR-coating materials.

Material	n	Material	n
ZnS	2.3	Ta ₂ O ₅	2.25
TiO ₂	2.25	SnO ₂	2.0
SiO	1.9	Al ₂ O ₃	1.9
SiO ₂	1.5	MgF ₂	1.4

單層 被膜表面에 빛이 수직으로 입사할 때 被膜의 光吸收를 무시하고 그림 1에 표시한 各 面의 反사계수 γ 과 굴절율 n을 써서 反사계수가 0이 되게 하면 식(1)과 같이 표시 된다.^{19,10)}

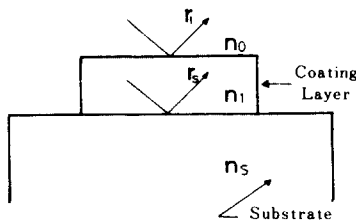


그림 1. 單層 피막에 대한 r과 n의 표기
Fig. 1. Notation of r and n for single coating.

$$\begin{cases} \phi_1 = (2m-1)\pi/2 \\ n_1^2 = n_0 n_s \end{cases} \quad (1)$$

여기서 $\phi_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda$ 로서 phase thickness라 하고 m은 整數이며 λ 는 入射光의 波長이다. $m = 1$ 일때 $\phi_1 = \pi/2$ 가 되고 따라서 $n_1 d_1 = \lambda/4$ 가 된다. 이것을 quar-

ter coating이라 한다. $n_1^2 = n_0 n_s$ 가 아니면 反사율이 크다는 것을 그림 2에서 알 수 있다. 그러나 실제로 그런 조건을 정확하게 만족시키는 物質을 찾을 수 없으며 그 조건을 조금만 벗어나도 反사율은 크게 증가한다.

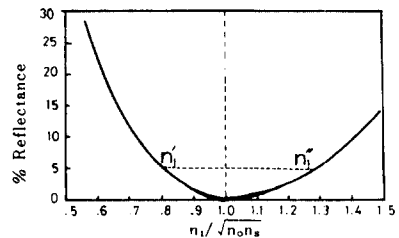


그림 2. $\frac{1}{4} \lambda$ 박막의 $n_1/\sqrt{n_0 n_s}$ 에 대한 反사율
Fig. 2. Reflectance as a function of $n_1/\sqrt{n_0 n_s}$ of a quarter wavelength thick film.

二重層 被膜인 경우를 생각하여 그림 3에서와 같은 기호를 쓰고 ϕ_1 과 ϕ_2 를 各 外部被膜과 内部被膜의 phase thickness로 표시할 때 反사율이 0가 되는 조건은 두 가지가 있다. 그러나 두 層의 phase thickness가 같을 때 가장 效果적인 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

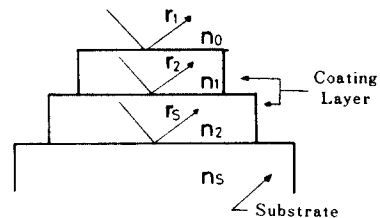


그림 3. 二重層 피막에 대한 r과 n의 표기
Fig. 3. Notation of r and n for double coating.

첫번째 경우는

$$\begin{cases} n_1^2 n_2 = n_0 n_s \\ \phi = \phi_1 = \phi_2 = (2m-1)\pi/2, m=1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (2)$$

일때 이고 $m = 1$ 이면 $n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda/4$ 가 되어 이것을 quarter-quarter coating이라 한다. 이 경우와 單層 被膜인 경우를 그림 4에서 파장에 따르는 反사율을 비교했다. $n_1^2 n_2 = n_0 n_s$ 조건을 만족시키지 않을때도 反사율이 0는 아니나 最小의 값이 되는 파장 범위가 넓다.

두번째 경우에는

$$\begin{cases} n_1 n_2 = n_0 n_s \\ \cos 2\phi = |(n_2 - n_1)(n_0^2 + n_1^2)| / (n_1 + n_2)(n_0^2 - n_1^2) \end{cases} \quad (3)$$

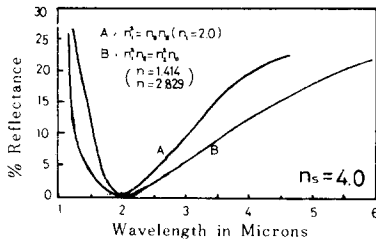


그림 4. $\frac{1}{4}$ 피막과 $\frac{1}{4} \dots \frac{1}{4}$ 피막의 파장에 대한 반사율
 Fig. 4. Reflectance as a function of wavelength in quarter coating & quarter-quarter coating.

일때 0 반사율이 되고 첫번째 경우보다 더 넓은 범위에 걸쳐 작은 반사율을 보인다(그림 5). 그러나 실제로 이들 조건을 정확히 만족시키는 재료를 찾는 것은 거의 불가능하다. 그래서 이들 두 경우의 설충형을 생각하여 세번째 경우를 다음과 같이 만든다.

$$d_2/d_1 = n_1/n_2 \quad (4)$$

를 유지하면서 二重層 被膜의 전체 두께를 조절하면 그림 5 에서 처럼 더 효과적인 경우가 된다.

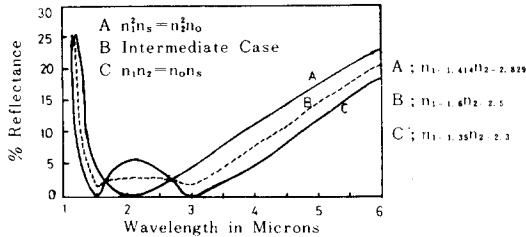


그림 5. $\frac{1}{4} - \frac{1}{4}$ 피막의 파장에 대한 반사율
 Fig. 5. Reflectance as a function of wavelength of quarter-quarter coating.

III 實 驗

1. MIS 태양電池의 製作

(100)면을 表面으로 하는 Boron-doped p-型 Si 단결정 wafer를 1cm-1cm 크기로 잘라 표준 세척법에 따라 세척하고(2,12,13) 표면의 酸化膜을 除去하기 위하여 10%HF 용액에서 1분동안 etching 하였다. MIS 製作에서 모든 박막형성은 진공증착법을 이용했다. Varian 3118 진공증착기의 IC 6000 computer system 과 crystal sensor로 두께 조절을 $\pm 5\text{\AA}$ 의 오차범위에서 정밀하게 하였다.

電流측정을 위하여 Si wafer 뒷면에 Al을 $0.1\mu\text{m}$ 이

상으로 증착시켜 이것을 450°C 로 20분동안 질소기체 분위기에서 열처리하여 ohmic 접촉을 좋게함과 동시에 이때 表面에 20\AA 정도의 SiO_2 산화물층을 형성시켜 절연층으로 이용하였다.^{11,13)} p-型 Si에는 일함수가 작은 금속인 Al을 barrier metal로 쓴다.¹⁴⁾ 먼저 시편의 表面에 $0.5\text{\AA}/\text{sec}$ 의 증착속도로 最適 두께인 90\AA 을 증착시키고 그 위에 박막저항을 줄이기 위하여 손가락 모양의 Al-foil mask를 만들어서 Al을 $0.1\mu\text{m}$ 이상으로 두껍게 증착시켰다(그림 6). 完成된 MIS 태양電池에 銀線과 金線을 indium으로 뱀질하여 電極을 만들었다.

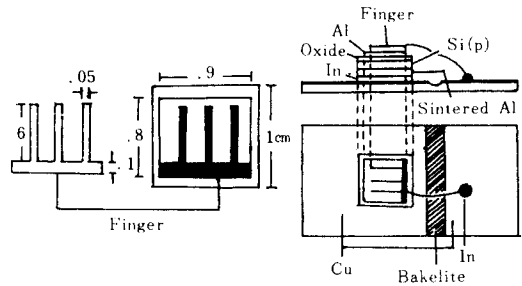


그림 6. 태양전지의 구조
 Fig. 6. Structure of solar cell.

2. AR Coating

AR coating 物質로는 그 純도가 4N인 $\text{ZnS}(n=2.3)$ 와 $\text{SiO}(n=1.9)$ 의 粉末을 擇하였다.

1) 單層被膜

ZnS 粉末을 Mo-boat에 넣어 $5 \times 10^{-7}\text{torr}$ 에서 $0.5\text{\AA}/\text{sec}$ 의 속도로 被膜 두께를 $400\text{\AA} \sim 800\text{\AA}$ 까지 50\AA 간격으로 9種類의 試片을 만들었다. 또 SiO 粉末을 Ta-boat에 넣어 $5 \times 10^{-7}\text{torr}$ 에서 $0.4\text{\AA}/\text{sec}$ 의 속도

표 2. 二重層 피막에서 ZnS 와 SiO 의 두께
 Table 2. Thickness of ZnS & SiO in double AR-coating.

No. of Specimen	CASE I		No. of Specimen	CASE II		No. of Specimen	CASE III	
	ZnS	SiO		ZnS	SiO		ZnS	SiO
1	300	690	11	570	330	21	270	330
2	400	690	12	570	500	22	410	500
3	500	690	13	570	600	23	500	600
4	600	690	14	570	690	24	570	690
5	700	690	15	570	770	25	660	800
6	900	690	16	570	1000	26	830	1000

로 被膜 두께를 500 Å ~ 800 Å 까지 100 Å 간격으로 4 種類의 試片을 만들었다.

2) 二重層 被膜

처음에 ZnS의 두께를 변화시키면서 그 위에 SiO를 그 單層被膜에서 最適 두께인 690 Å로 一定하게 증착시켰다. 두번째로 ZnS를 그 單層被膜에서 最適 두께인 570 Å로 고정시키고 SiO를 그 위에 여러가지 두께로 증착시켰다. 마지막 세번째 경우로 이들 두 材料의 最適 두께比를 유지하면서 ($d_z^{n_s}/d_s^{i_0} = 1.9/2.3 = 570/690$) 全体 두께를 변화시켰다. 이들 試片을 표 2에 수록했다.

3. 測 定

光源으로서는 Tungsten halogen燈을 利用하여 平行光을 만들고 측정장치에서 100mw/cm²가 되도록 入射 에너지를 조절했다. I-V特性曲線을 curve tracer에 依해서 그렸으며 이들 曲線에서 I_{sc}, V_{oc}, F.F.와 P_{max}을 求했다. 또한 I_{sc}와 V_{oc}를 各各 電流計와 電壓計로 직접 측정하여 曲線에서 얻은 값과 比較하였다.

IV. 結果 및 考察

1. Al 薄膜

Al박막에 依한 영향은 그 두께와 증착속도에 따라 검토할 必要가 있다. 먼저 그 두께 변화에 대한 I-V 특성곡선은 그림 7과 같다. 그림에서 알 수 있는 바와

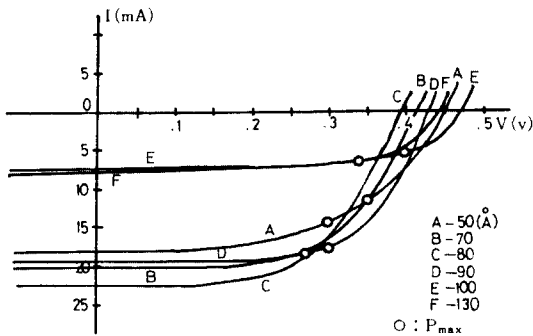


그림 7. Al-박막의 여러가지 두께에 대한 I-V 특성
Fig. 7. I-V characteristics of samples of different AL-film thickness.

같이 80 Å인 두께일 때 最大의 出力임을 알 수 있고 100 Å 이상의 두께일 때는 I_{sc}가 급격히 감소하였다. 금속 박막의 두께 변화는 금속의 박막저항과 빛의 투과율을 변화시킨다. 빛의 투과율은 박막두께에 따라 연속적으로 감소하고¹⁶⁾ 박막저항의 변화는 20 Å미만의 박막두

계일때 電氣的으로 고립된 핵을 이루다가 그 이상으로 두껍게 되면 핵간의 電子 이동으로 電氣傳導度가 증가하다가 더욱더 두껍게 되면 物理的으로 연속이 되어 電子의 平均自由行路(1)와 같은 두께에서 bulk metal의 성질을 갖게 한다.¹⁷⁾ 금속내에서 일반적으로 電子의 平均自由行路가 室溫에서 100 Å~600 Å이므로 이 실험에서는 박막두께가 50 Å~130 Å이었으므로 d/l은 0.1~1.3정도인 범위에 있다. 이것은 直列抵抗(R_s)에 직접 영향을 주고 R_s는 I_{sc}에 영향을 준다. 또한 그림 8에서 V_{oc}와 F.F.에 대한 박막두께의 영향은 아주 작다. 또 70 Å까지는 박막저항의 감소가 빛의 투과율 감소보다 우세하여 I_{sc}는 증가하고 90 Å 이상에서는 빛의 투과율 감소가 더 우세하여 급격한 감소가 일어난다. 따라서 Al박막의 最適 두께를 80 Å으로 결정하였고 100 Å 이상이 되어서는 안된다고 볼 수 있다. 다음에는 그 두께를 같은 80 Å으로 할지라도 증착속도에 따라 I_{sc}와

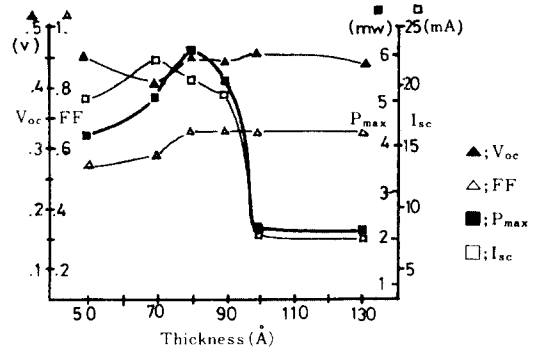


그림 8. Al-박막두께에 대한 V_{oc}, I_{sc}와 P_{max}
Fig. 8. V_{oc}, I_{sc}, FF & P_{max} vs. Al-film thickness.

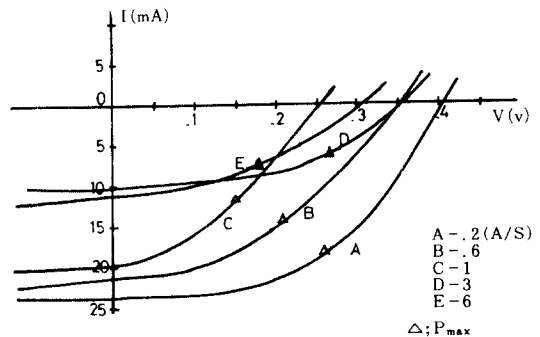


그림 9. Al 증착시 여러 경우의 증착속도로 제작한 試片의 I-V 특성 curve
Fig. 9. I-V characteristics of samples of different AL-evaporation rates.

V_{oc} 가 달라진다는 것을 그림 9 에서 볼 수 있다. Al증착 속도가 $0.6\text{\AA}/\text{sec}$ 이하에서만 I_{sc} 와 V_{oc} 가 크다. 증착속도가 느리면 均一한 박막을 형성하며 증착과정에서 산화물이 형성되어 빛의 투과율은 증가하고 박막저항(R_s)은 감소한다.¹⁷⁾ 그러나 그 구체적인 관계는 더 研究할 필요가 있으나 本 研究의 범위가 아니다. 여기서는 금속박막에 대한 기초조사만을 필요로 하며 $0.6\text{\AA}/\text{sec}$ 이상의 증착속도에서는 I_{sc} 가 급격히 감소함을 알 수 있다.

2. AR Coating

1) 單層被膜

ZnS와 SiO로 單層被膜을 만들때 그 두께에 따르는 I_{sc} 의 결과를 그림10에 표시했다. ZnS는 570\AA 에서, SiO는 690\AA 에서 各各 AR coating을 하지 않은 상태의 I_{sc} 보다 80%와 71%씩 증가된 값을 보인다. 이것은 理論에서 $n_1d_1 = \lambda/4$ 인 quarter-coating의 관계를 만족하고 있음을 알 수 있다. 理論에서는 일정한 d에 대해서 λ 에 따르는 반사율을 보았는데 本 실험에서는 일정한 λ 에 대해서 d에 따르는 I_{sc} 를 보았다. I_{sc} 는 반사율의 逆함수이므로 d에 대한 반사율의 관계를 알 수 있다. 그러나 最適被膜두께인 570\AA (ZnS)과 690\AA (SiO)에서 各各 조금씩의 두께차이만 생겨도 I_{sc} 가 크게 감소하므로 정밀한 두께 조절이 필요하다. 이것이 單層被膜에 대한 가장 큰 短點이다.

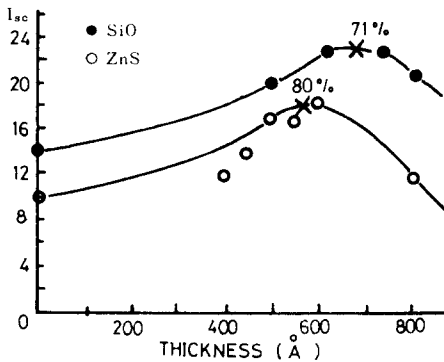


그림10. SiO와 ZnS를 사용한 單層 AR-coating의 두께에 대한 광전류
Fig. 10. Photocurrent vs. thickness of the single AR-coating for SiO & ZnS.

2) 二重層被膜

理論에서 첫째와 두번째 경우에 대한 결과를 그림11에 표시했다. 첫째 경우로 ZnS를 변화시키면서 그 위에 SiO를 690\AA 으로 했을 때와 둘째경우로 ZnS를

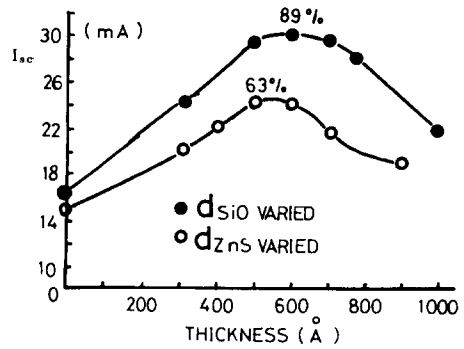


그림11. SiO와 ZnS를 사용한 이중층 AR-coating 두께에 대한 광전류
Fig. 11. Photocurrent vs. thickness of the double AR-coating for SiO & ZnS.

570\AA 으로 고정시키고 그 위에 SiO를 변화시킬 때 각각 被膜하지 않았을 때의 I_{sc} 에 대해서 63%와 89%만큼 증가했다. 이는 單層被膜때와 큰 차이는 없으나 最適두께에서 150\AA 區間에 걸쳐 I_{sc} 가 그 최대값의 7%미만으로 감소되므로 單層被膜때의 短點인 정밀한 두께 조절문제가 해소되었다. 세번째 경우로 $n_1d_1 = n_2d_2$ 인 관계를 유지하면서 전체 被膜두께에 대한 I_{sc} 의 변화를 $X = d_{ZnS}/570 = d_{SiO}/690$ 에 대해서 그림12에 표시했다. $X = 1$ 일때는 被膜하지 않았을 때에 비해 77%만큼 증가한 反面에 $X = 0.7 \sim 0.9$ 일때는 98%까지 증가하였다. 실제로 AR coating 물질은 光吸收作用을 무시할 수 없고 二重被膜인 경우는 더욱 그 전체의 두께가 크게 증가하여 光吸收 效果가 크다고 보겠다. 따라서 quarter-quarter coating에서 $X = 1$ 인 경우가 最適의 두께가 되지 못하고 그 두께에서 各各 70~90%로 감소된 두께로 빛의 투과율을 증가시키면 I_{sc} 가 被膜하지 않은 경우에 비해 98%만큼이나 증가했다.

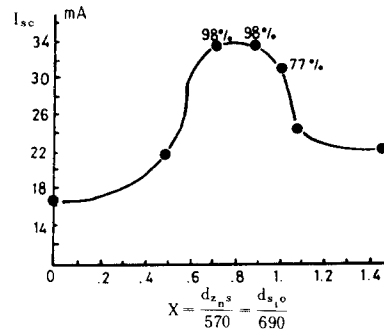


그림12. X에 대한 광전류
Fig. 12. Photocurrent vs. X.

이와 같이 높은 I_{sc} 를 가지는 두께에 대한 區間이 매우 크므로 製造過程上 精밀한 두께 조절문제도 해결된다고 하겠다.

V. 結 論

MIS 太陽電池에서 금속(Al)막은 $0.6\text{\AA}/\text{sec}$ 미만의 증착속도로 $70\sim 90\text{\AA}$ 인 두께에서 最大의 I_{sc} 를 만든다. 金屬의 種類와 증착속도에 따라 V_{oc} 도 관계될 것이므로 더 구체적인 연구가 필요함을 알았다.

AR coating을 하여 MIS 太陽電池의 效率를 증가시키는 방법에서 單層被膜을 하면 精밀한 두께조절이 필요하므로 기술상의 어려운 점이 있다. 二重層被膜을 할 때도 한가지 種類의 被膜두께를 單層被膜에서의 最適두께로 고정시키고 다른 한 層의 두께를 조절하면 그 層 두께는 넓은 범위에 걸쳐 큰 I_{sc} 값을 주어 精밀한 두께 조절문제가 해소 된다. 그러나 最適인 二重層被膜方法은 $n_1d_1 = n_2d_2$ 인 관계를 유지하면서 單層被膜 때의 最適 두께에 比해서 $70\sim 90\%$ 로 감소시키면 빛의 투과율이 증가하여 I_{sc} 는 被膜하지 않았을 때에 比해서 98%만큼이나 증가하고 그러한 I_{sc} 값은 넓은 두께 범위에 걸쳐 그대로 유지되므로 이것은 새로운 AR coating方法이라고 하겠다.

參 考 文 獻

[1] W.A. Anderson, A.E. Delahoy and R.A. Milano, *J. Appl. Phys.* 45, 3913, 1974.
[2] D.R. Lillington and W.G. Townsend,

Appl. Phys. Lett., 28, 97, 1976.

- [3] D.L. Pulfrey, *IEEE Trans. ED.* vol.-ED-25, 1308, 1978.
[4] R.B. Godfrey and M.A. Green, *IEEE Trans. ED.* vol.-ED-27, 737, 1980.
[5] R.J. Stirn and Y.C.M. Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, 27, 95, 1975.
[6] E. Fabre, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 607, 1976.
[7] E.J. Charlson and J.C. Lien, *J. Appl. Phys.*, 46, 3982, 1975.
[8] H.J. Hovel, "Semiconductors and Semimetals," vol. 11, Academic Press, 1975.
[9] R.T. Oren, "Introduction to Modern Physics."
[10] R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris, "Thin Film Technology," pp. 323, 1968.
[11] G.Hass and R.E. Thun, "Physics of thin film," vol. 2, pp. 193, AP, 1964.
[12] A.H.M. Kipperman and M.H. Omar, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 620, 1976.
[13] Yasuhiro Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, 33, 301, 1978.
[14] R.B. Godfrey and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, 33, 637, 1978.
[15] R.B. Godfrey and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, 34, 790, 1979.
[16] H.J. Hovel, *J. Appl. Phys.*, 47, 4968, 1976.