

Texturization을 이용한 Al-MIS 태양電池의 效率改善 (Efficiency Improvement of Al-MIS Solar Cell Using Texturization)

金鎮燮*, 李宇一*, 金基完*, 鄭鎬宣*

(Jin Sup Kim, Wu Il Lee, Ki Wan Kim and Ho Sun Chung)

要 約

태양 전지의 효율을 개선하기 위한 여러 가지 방법중 실리콘 표면을 이방성 부식하여 태양광의 수광 효율을 증대시켜 태양 전지의 효율을 높이는 texturization 방법을 Al-MIS 태양 전지에 적용하였다.

MIS 태양 전지를 제조하기 위해 질소 분위기에서 행한 산화 조건은 500°C에서 20분간이 가장 좋았으며, 알루미늄 장벽금속(barrier metal)의 두께는 약 100Å이 적합하였다.

Texturization 용액으로서 hydrazinehydrate와 pyrocatechol을 혼합하여 사용하였다. 실리콘 표면을 texturization 함으로써 texturization하지 않은 MIS 태양 전지에 비해 100mW/cm²의 조명하에서 1.2~1.6%의 효율을 개선할 수 있었다.

Abstract

Texturization technique has been employed to improve the efficiency of Al-MIS solar cells. The best condition for the formation of insulating layer was 500°C in N₂ ambient for 20 minutes, and the appropriate thickness of the Al barrier metal layer was about 100 Å. For the texturization of the Si surface a mixture of hydrazinehydrate and pyrocatechol was used. The efficiency improvement of the texturized cells ranged from 1.2 to 1.6% under 100mW/cm² illumination.

I. 序 論

최근에 와서 대체 에너지 개발의 필요성이 증가됨에 따라 여러 가지 형태의 태양 전지가 개발되고 있으며, 그 효율 개선에도 많은 노력이 기울여지고 있다.

일반적으로 태양 전지의 효율을 높이기 위해서는, (1)실리콘 표면에 SiO₂ 또는 Si₃N₄ 등의 AR(anti-reflection) 증착을 하여 태양광의 반사를 줄이거나, (2)BSF(back surface field) 전지를 제조하여 누설 전류를 줄여 개방 전압(Voc)을 증가시키고 또 뒷면

전극과 접촉을 좋게 하여 충실도(fill factor)를 증가시키는 방법,^{1,2)} (3)violet cell을 제조하여 단광장에서 광특성을 개선하는 방법³⁾ 및 (4)실리콘 표면을 texturization하여 실리콘 표면에서의 광흡수율을 증대시키는 방법등이 있다.^{4~6)}

본 연구에서는 최근 P-N 접합형 태양 전지에서 시도되고 있는 실리콘 표면의 texturization방법을 MIS(metal-insulator-semiconductor) 태양 전지에 적용하여, 실리콘 표면에서의 광흡수율을 증가시켜 태양 전지의 효율을 높이는 문제를 다루었다.

II. Texturization

Texturization 방법은 이방성 부식(anisotropic etching)을 이용하여 실리콘 표면을 부식시켜 실리콘 표

*正會員, 慶北大學校 工科大学 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Kyung-pook National Univ.)

接受日次: 1982年 5月 15日

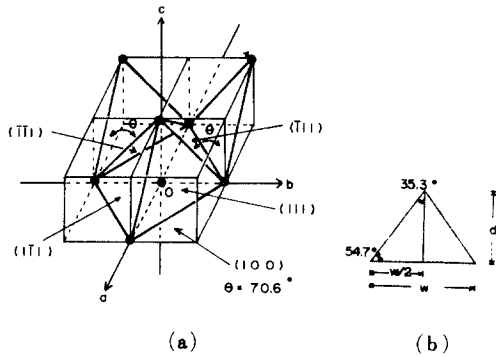


그림1. 이방성 부식에 의한 피라미드의 형성
Fig. 1. The formation of the pyramid by anisotropic etching.

면에서의 태양광의 반사를 줄여 그 양자 효율을 증가시키는 것을 말한다. 종래에는 실리콘의 이방성 부식이 집적회로에서의 dielectric isolation, SOS소자, V-MOS 및 beam-lead 소자등에 사용되었다. 그러나 최근에는 실리콘의 이방성 부식이 태양 전지의 texturization에 이용되고 있다. 실리콘의 이방성 부식 용액으로는 KOH와 hydrazinehydrate 등이 있다.^{[7][1][8]}

이러한 부식 용액의 부식 속도는 결정면에 따라 다르며 실리콘의 경우(100)면에서 가장 빠르고, (111)면에서 가장 느리다. 실리콘에 대한 부식 속도의 비는 (100) : (110) : (111) = 40 : 30 : 1 이다.

그림 1은 실리콘의 이방성 부식에 의한 피라미드 모양의 부식면을 나타내고 있다. 그림 1에서 보여 주는 바와 같이 (100)면과 (111)면이 이루는 각은 54.7° 이고, 인접한 두 피라미드의 옆면이 이루는 각은 70.6° 이다. 여기서 피라미드의 한 변의 길이를 W라고 하면, 피라미드의 높이는

$$d = \frac{W}{2} \tan 54.7^\circ = 0.706W \quad (1)$$

로 주어진다.^[9]

일반적으로 texturization을 하지 않은 실리콘 표면의 반사율은 35~40% 정도이지만 texturization을 한 실리콘 표면의 반사율은 약 20% 정도로 감소하게 된다. 인접한 피라미드 옆면에서 계속되는 입사광의 반사와 굴절을 Pulfrey는 light-trapping이라 하였다.^[10] 또한 이때 피라미드의 높이는 약 4~15μm 정도이다. Texturization한 실리콘 표면에 AR 증착을 하게 되면 입사광의 반사율은 수 %로 감소하게 된다. 이렇게 하여 태양 전지의 수광 효율을 극대화시켜 태양 전지의 효율을 증가시킨다.

III. 實 驗

Al-MIS 태양 전지를 제조하기 위하여 기판으로 비저항이 3~6 Ωcm, 결정면이 (100)이고 두께가 350~400 μm 인 p형 실리콘 단결정을 사용하였다. 그림 2에 도사한 것과 같은 순서로 먼저 실리콘 기판을 세척하고, 뒷면 전극으로 약 1 μm의 두께로 알루미늄을 sputtering 하였다. 실리콘 기판과 뒷면 전극 사이의 접촉 저항을 줄이고, 실리콘 표면에 얇은 절연 산화막을 형성시키기 위해 질소 분위기에서 500℃로 5~30분간 열처리하였다. 이때 사용한 질소는 공업용으로 소량의 산소를 포함한 것이었다. 그리고 그 위에 장벽 금속으로 알루미늄을 60~100 Å sputtering 하였다. 또한 앞면 전극을 위해서 알루미늄을 약 1 μm 정도로 진공 증착하였다. 이때 앞면 전극의 면적은 태양 전지 앞면 전체 면적의 13%가 되었다. 그림 3은 그림 2의 순서로 제작한 Al-MIS 태양 전지의 구조를 나타낸 것이다.

실리콘 표면을 texturization 하는 과정은 우선 900℃의 산소 분위기에서 실리콘 기판의 양면에 500~700 Å 정도의 SiO₂ 층을 형성시키고, NH₄F : HF =

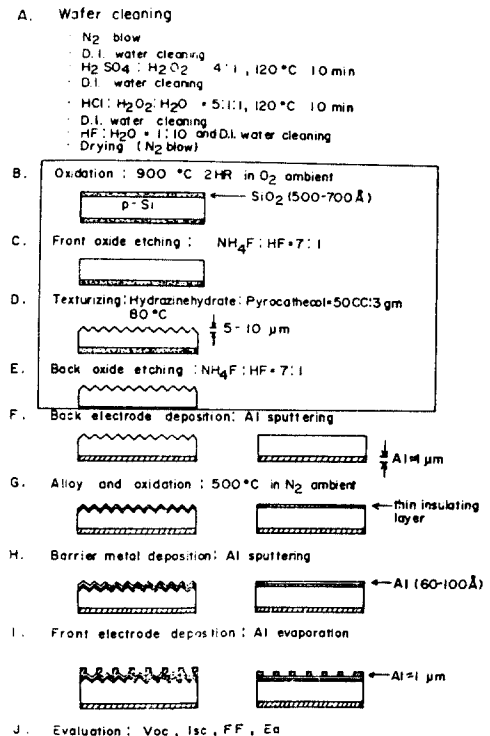


그림2. MIS 태양 전지의 제조 공정도
Fig. 2. Process sequence for the MIS solar cell fabrication.

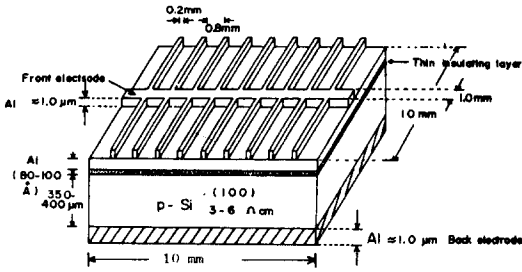


그림3. MIS 태양 전지의 구조도
Fig.3. Structure of a MIS solar cell.

7 : 1의 부식 용액으로 앞면의 SiO₂ 층을 제거한 다음, hydrazinehydrate와 pyrocatechol 을 50cc : 3g의 비율로 혼합하여 80°C 정도로 가열하면서 10분에서 40분간 실리콘 기판의 앞면을 부식시켰다. 이때 뒷면의 SiO₂ 층은 실리콘 표면 부식시 기판의 뒷면이 부식되는 것을 막아 주기 위한 것이었다.

IV. 結果 및 考察

MIS 태양 전지에 있어서는 장벽 금속의 두께가 전지의 특성에 많은 영향을 미친다. 본 실험에서는 Ar sputtering 방법을 써서 장벽 금속 알루미늄을 증착하였다. 이 경우 알루미늄의 두께에 따른 면저항의 변화를 그림 4에 나타내었다. 면저항의 값이 진공 증착법에 의한 L. C. Olsen 등^[11]이 보고한 값보다 전반적으로 5~10 Ω / □ 정도 더 큰 값을 나타내었다.

Auger electron spectroscopy로 Ar sputtering한 알루미늄 장벽 금속을 조사한 결과가 그림 5에 나타나

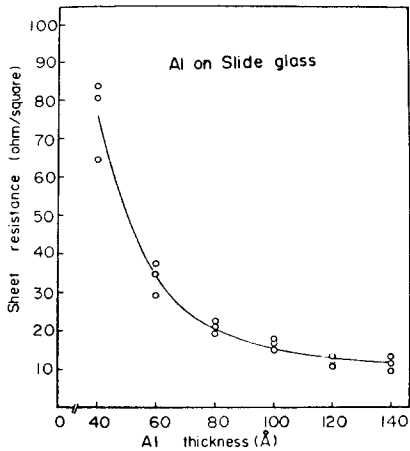


그림4. 알루미늄의 두께에 따른 면저항의 변화
Fig.4. Dependence of Ar - sputtered Al sheet resistance on the thickness.

있다. 여기서 Ar과 O₂의 피이크를 볼 수 있으며 Ar sputtering에 의한 알루미늄의 면저항 값이 진공 증착법에 의한 값보다 큰 것은 Ar과 O₂에 의한 것으로 생각된다.

그림 6은 질소 분위기에서 500°C로 산화시킬 때, 산화 시간에 따른 태양 전지의 개방전압(Voc) 및 단락전류(Isc)의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 약 20분간의 산화가 가장 좋을음을 알 수 있다.

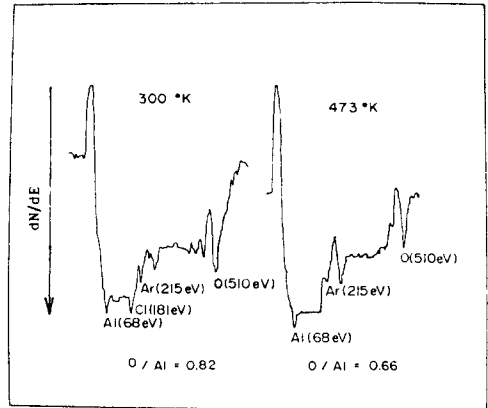


그림5. MIS 태양 전지의 알루미늄 장벽 금속에 대한 Auger 스펙트럼

Fig.5. Auger electron spectrum for the barrier metal (Al) of the MIS solar cell.

MIS 다이오드의 암전류-전압 관계를 알아 보기 위해서 산화 시간에 따른 다이오드의 I-V 특성을 그림 7에 나타내었다. 산화 시간에 따라서 역방향 포화전류 밀도 J₀의 변화는 2.4 × 10⁻⁵ A/cm²에서 4.6 × 10⁻⁶ A/cm² 정도였고, 다이오드 상수 n 값은 3.1에서 3.6 정도로 변화하였다.

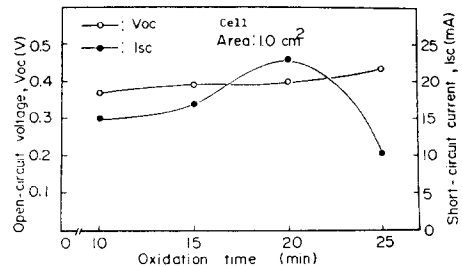


그림6. 산화 시간에 따른 MIS 태양 전지의 개방전압 Voc와 단락전류 Isc의 변화

Fig.6. Open-circuit voltage Voc and short-circuit current Isc dependence on oxidation time.

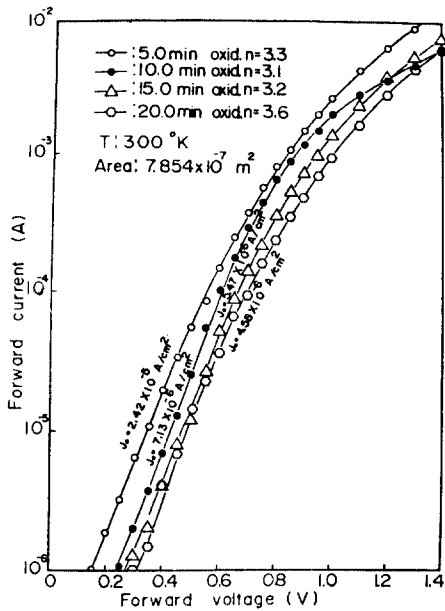


그림7. Al/p-Si MIS 다이오드의 순방향 전류-전압 특성 곡선
 Fig. 7. Forward I-V characteristics of Al/p-Si MIS diodes.

그림 8의 $1/C^2 - V$ 관계로부터 내재 전위가 0.60 ~ 0.65 V 있음을 알 수 있고 또한 그 기울기로 부터 구한 캐리어의 농도는 $2.42 \sim 3.91 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 으로서 본 실험에서 사용한 p형 실리콘 기판의 비저항 3 ~ 6 Ωcm 에 해당하는 캐리어의 농도와 잘 일치하는 값이었다.

MIS 태양 전지에서는, 장벽 금속의 두께가 변함에

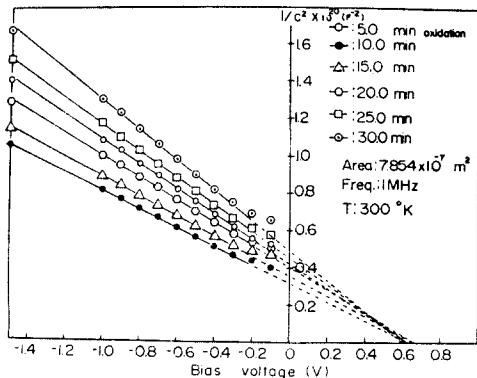


그림8. Al/p-Si MIS 다이오드의 $1/C^2 - V$ 관계
 Fig. 8. $1/C^2 - V$ for Al/p-Si MIS diodes.

따라 개방전압 V_{oc} 와 단락전류 I_{sc} 가 많은 영향을 받는다. 장벽 금속의 두께가 얇아지면, 태양광의 투과도가 증가하므로 개방전압과 단락전류가 증가하나, 면저항이 증가하여 태양 전지의 직렬저항의 증가를 가져다줌으로 충실도(FF)가 감소하게 된다. 이러한 관계를 그림 9와 그림 10에 나타내었다. 여기서 활성 영역 효율 E_a 는 $100 \text{mW} / \text{cm}^2$ 조명하에서의 값이다. 또한 그림 9에서 알루미늄의 두께가 60Å인 근방에서 단락전류가 감소하는 것은 알루미늄의 면저항 증가 때문인 것으로 본다.

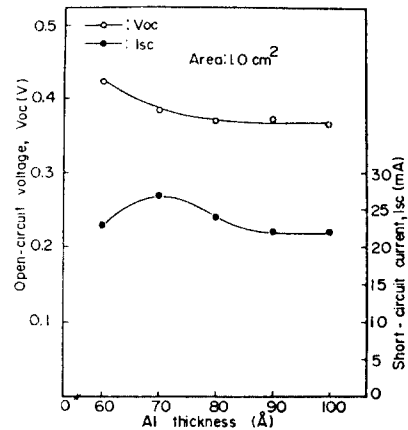


그림9. 알루미늄 두께에 따른 개방전압 V_{oc} 와 단락전류 I_{sc} 의 변화
 Fig. 9. Open-circuit voltage V_{oc} and short-circuit current I_{sc} vs. Al thickness.

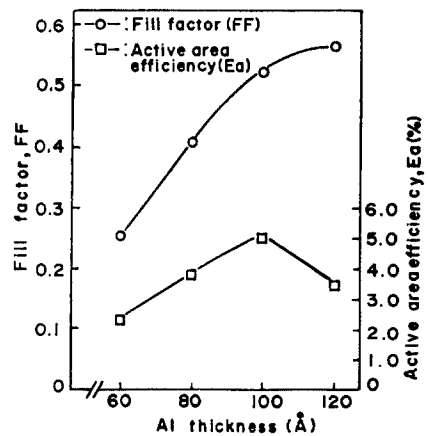


그림10. 장벽 금속의 두께에 따른 충실도 FF와 활성영역 효율 E_a 의 변화
 Fig. 10. Fill factor FF and active area efficiency E_a vs. barrier metal thickness.

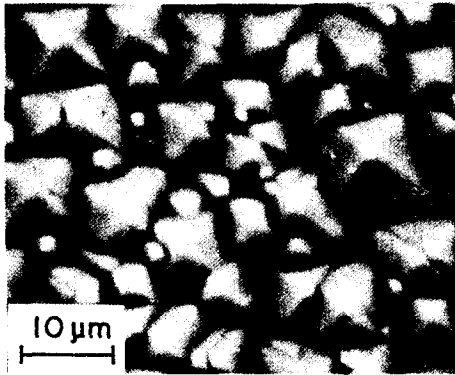


그림11. Texturization한 실리콘 표면의 주사형 전자현미경 사진(부식시간: 20분)

Fig. 11. Scanning electron micrograph of the texturized surface (etching time: 20min).

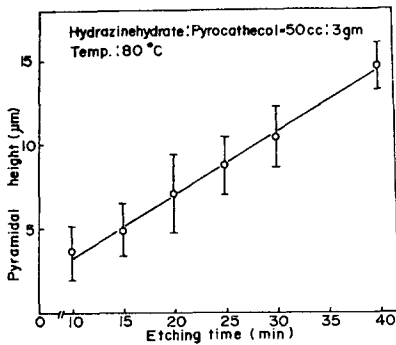


그림12. 부식 시간에 따른 피라미드의 높이 변화
Fig. 12. Pyramidal height vs. etching time.

그림11은 hydrazinehydrate와 pyrocatechol 을 50 cc : 3 g 의 비율로 혼합하여 약 80°C로 가열하면서 20 분간 부식시킨 실리콘 표면을 SEM(scanning electron micrograph) 촬영한 것이다. 그림11이 보여 주

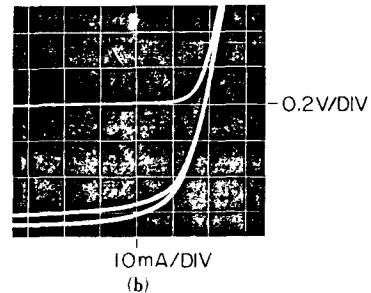
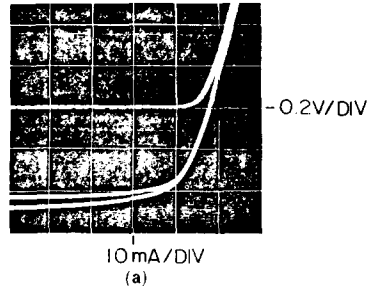


그림13. MIS 태양 전지의 암전류-전압 및 광전류-전압 특성 곡선;
(a)Texturization을 하지 않은 MIS 태양 전지,
(b)Texturization을 한 태양 전지

Fig. 13. Dark and photo I-V characteristics of the MIS solar cells;
(a)non-texturized MIS solar cell,
(b)texturized MIS solar cell.

는 바와 같이 약 20분간의 부식의 경우 피라미드의 크기가 비교적 균일한 좋은 부식 상태를 나타내고 있다.

그림12는 부식시간에 따른 피라미드의 높이 변화율 식(1)로 부터 계산한 것이다.

그림13은 본 실험에서 제조한 MIS 태양 전지의 암전류-전압 및 100mW/cm² 조명하에서의 전류-전압 특성 곡선이다. 그림13(a)는 texturization하지 않은 MIS

표 1. Texturization한 MIS 태양 전지와 texturization하지 않은 것의 특성 비교

Table1. Comparison of the MIS solar cell characteristics with and without texture.

| Cell No. | MIS Cell without Texture | | | | MIS Cell with Texture | | | | Improvement (%) | | | |
|-------------|--------------------------|----------|--------|--------|-----------------------|----------|--------|--------|-----------------|------|-------|------|
| | Voc (V) | Isc (mA) | FF (%) | Ea (%) | Voc (V) | Isc (mA) | FF (%) | Ea (%) | Voc | Isc | FF | Ea |
| 81 Al-3(1) | 0.390 | 23 | 0.50 | 5.16 | 0.394 | 33 | 0.45 | 6.76 | 1.03 | 43.5 | -10.0 | 31.0 |
| 81 Al-10(3) | 0.366 | 22 | 0.52 | 4.83 | 0.383 | 28 | 0.49 | 6.02 | 4.64 | 27.3 | -5.8 | 24.6 |
| 81 Al-13(1) | 0.363 | 15 | 0.53 | 4.12 | 0.399 | 21 | 0.48 | 5.75 | 9.92 | 40.0 | -9.4 | 39.6 |
| 81 Al-24(2) | 0.363 | 24 | 0.50 | 5.00 | 0.375 | 30 | 0.48 | 6.16 | 3.31 | 25.0 | -4.0 | 23.2 |

태양전지의 특성 곡선으로서 개방전압 Voc가 0.366V, 단락전류 Isc가 22mA였고 충실도는 0.52, 환성 영역 효율 Ea는 4.83%였다. 그리고 그림13(b)는 texturization한 전지의 특성 곡선으로서 개방전압 Voc가 0.394V, 단락전류 Isc가 33mA였고 충실도는 0.45, 환성 영역 효율 Ea는 6.76%였다.

표 I 은 texturization하지 않은 MIS 태양 전지와 texturization한 MIS태양 전지의 특성을 비교한 것이다.

여기서(一)부호는 감소를 의미한다. Texturization을 한 태양전지는 texturization을 하지 않은 태양 전지보다 개방전압 Voc와 단락전류 Isc가 증가하였다. 그러나 충실도는 texturization한 태양 전지에서 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이에 대한 원인은 실리콘 표면이 texturization에 의해 고르지 못하게 되어 알루미늄의 접촉 저항이 증가하는 것과 texturization된 실리콘 표면을 따른 그리드의 선효 간격이 더 커져 전류가 수집되는 거리가 더 멀게 되는 것 때문인 것으로 생각된다.

V. 結 論

- 1) MIS 태양 전지를 제조할 경우 질소 분위기중에서 산화피막을 형성하기 위한 조건은 500°C에서 약 20분간이 적합하였다.
- 2) 장벽 금속 알루미늄의 두께는, 면저항등을 고려할 때 약 100Å이 좋았다.
- 3) Texturization용액으로 hydrazinehydrate와 pyrocathecol을 사용할 때, 80°C에서 약 20분간의 부식이 비교적 좋은 표면 부식 상태를 나타내었으며 이때의 피라미드 높이는 4~9 μm 정도였다.
- 4) Texturization을 한 MIS 태양 전지는 texturization을 하지 않은 태양 전지보다 개방 전압 Voc와 단락전류 Isc의 증가로 효율이 1.2~1.6% 정도 증가하였으나 충실도는 4~10% 정도 감소하는 경향을 나타내었다.

본 실험에서는 MIS 태양 전지의 texturization에 대한 효과만을 알아 보기 위해서 AR 증착을 하지 않았으나, SiO₂나 Si₃N₄ 등의 AR 증착을 하고 알면 전극의 패턴을 개선시킨다면, 더 높은 효율의 MIS 태양 전지를 제조할 수 있으리라 생각된다.

參 考 文 獻

- [1] Joseph Mandelkorn, John H. Lamneck, and Larry R. Scudder, "Design, fabrication and characteristics of new types of back surface field cells", *Tenth IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, pp. 207-211, pp. 13-15, Nov. 1973.
- [2] Jong Duck Lee, et al, "High efficiency solar cell(I) fabrication and characteristics of N⁺PP⁺Cell", *KIEE*, vol. 18, no.3, pp. 42-51, June 1981.
- [3] J. Lindmayer and J. F. Allison, "The violet-cell: an improved silicon solar cell", *COMSAT Tech. Rev.*, vol. 3, pp. 1-22, Spring 1973.
- [4] Valcir C. Dos Santos, "Increase of the silicon solar cell efficiency using antireflecting textured surface", *International Conference - Toulouse*, pp. 213-216. March 1976.
- [5] J. Michel, E. Fabre, M. Mautref, "Cellules solaires minces au silicium a haut rendement", *International Conference*, pp. 161-168, March 1976.
- [6] Harold J. Hovel, *Semiconductors and Semimetals.*, vol. 11, *Solar Cells*, Academic Press, pp. 225-228, 1975.
- [7] Helmut F. Wolf, *Semiconductors*. Wiley-Interscience, pp. 130-135, 1971.
- [8] D. B. Lee, "Anisotropic etching of silicon", *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no.11, pp. 4569-4574, October 1969.
- [9] Roy A. Colclaser, *Microelectronics: Processing and Device Design*. John Wiley & Sons, pp. 44-48, 1980.
- [10] D. L. Pulfrey, *Photovoltaic Power Generation*. Van Nostrand Reinhold Company, pp. 91-92, 1978.
- [11] L. C. Olsen, D. L. Barton, and W. Miller, "Physical structure of Al-pSi metal-insulator semiconductor solar cells", *J. Appl. Phys.*, 51(12), pp. 6393-6398, December 1980.