

P⁺N, P⁺NN⁺ 接合形 실리콘 태양電池의 製作 및 特性

(Fabrication and Characteristics of P⁺N and P⁺NN⁺ Junction Silicon Solar Cell)

李大雨*, 李鍾德*, 金基完**

(Dae Woo Lee, Jong Duk Lee and Ki Wan Kim)

要 約

열확산(thermal diffusion)법을 이용하여 면적이 3.36cm^2 인 P⁺N 전지와 P⁺NN⁺ 전지를 제작하였다. $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 인공 조명에서 측정한 결과 940°C 에서 15분 보론확산(boron predeposition)을 하고, 800°C 에서 20분 열처리(annealing)하여 제작한 P⁺N전지는 전면적(수광면적) 변환 효율이 13.4%(14.7%)이었다. 뒷면을 1050°C 에서 인(phosphorus)을 확산한 후, 앞면을 940°C 에서 15분 보론 확산하고, 800°C 에서 50분 열처리하여 만든 P⁺NN⁺ 전지의 전면적(수광면적) 변환 효율은 14.3%(15.6%)이었다. 뒷면의 인 확산으로 게터링(gettering) 작용과 BSF 효과에 의해서 P⁺NN⁺ 전지가 P⁺N전지보다 캐리어 수명이 약 2~3배 증가되었다. 그리고 효율 개선을 위해 AR코팅, Ag전기도금, 미세한 그리드 패턴, 앞면 불순물 주입량 조절 등을 행하였다.

Abstract

P⁺N and P⁺NN⁺ solar cells with the area of 3.36cm^2 were fabricated by thermal diffusion. Under the light intensity of $100\text{mW}/\text{cm}^2$, total area (active area) conversion efficiency was 13.4% (14.7%) for P⁺N cell fabricated by 15 min boron predeposition at 940°C and 20 min annealing at 800°C , and 14.3% (15.6%) for P⁺NN⁺ cell processed by 15 min boron predeposition at 940°C and 50 min annealing at 800°C after 20 min back phosphorus diffusion at $1,050^\circ\text{C}$. The minority carrier lifetime in bulk of P⁺NN⁺ cells was increased about 2 ~ 3 times comparing with P⁺N cells because of gettering and BSF effect due to back phosphorus doping. The methods used for efficiency improvement were AR coating, Ag electroplating, back doping and fine grid pattern as well as the control of front doping profile.

I. 序 論

단결정 실리콘 기관을 이용하여 선진 외국에서는 이

미 17~18%의 고효율을 가진 태양전지가 발표되고 있는 실정이며^[1, 2] 국내에서는 고온 확산법으로 P형 기관을 이용하여 N⁺P전지와 N⁺PP⁺전지의 경우 전면적(수광면적) 변환 효율이 10.9%(12%)와 14.3%(16.0%)인 전지가 제작된 바 있다.^[3, 4] 일반적으로 P형 기관을 사용한 전지는 N형 기관의 전지보다 우주 복사에 대한 손실이 적은 잇점이 있어서,^[5] 초기에는 인공위성의 전원등으로 널리 사용되어져 왔으나, 지상용으로 이용되어질 때에는 이를 고려하지 않으므로, P형

* 正會員, 韓國電子技術研究所
(Korea Institute of Electronics Technology)

** 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.)

기관과 더불어 N형 기관을 사용하여 최근 태양전지는 경제성과 효율을 높이는 방향으로 개발되고 있다.^[2]

본 논문에서는 N형 단결정 실리콘 기관으로 고온 확산법에 의한 기본적인 제조 공정^[4]에 바탕을 두어 P⁺N전지와 P⁺NN⁺전지를 제작하였으며, 효율을 더욱 증가시킬 수 있는 방안을 고찰하였다. 본 공정상에서의 장점으로는 BN 웨이퍼로 붕소(boron)를 균일하게 확산시킬 수 있으며, 접합 깊이를 쉽게 조절할 수 있다. 또한 인(phosphorus) 확산 공정으로 인해서 게더링(gettering) 작용과 BSF 효과로 소수 캐리어 수명을 증가시킬 수 있다.^[1, 5]

II. 제조공정

제조에 사용한 마스크는 면적이 3.36cm²이며, 전지 A, B에서 finger밀도는 각각 8 / cm, 10 / cm이며, collector bar의 크기는 600um x 2.05cm이었다. 그리고 전극 면적은 전면적에 비해 약 10%이었다.^[4] 기관 재료는 Monsanto Co. 에서 제조한 인(phosphorus)이 도핑(doping)된 N형 실리콘 웨이퍼이며, 비저항(2~4) Ω. cm, 결정면(100), 두께(350~400)um이었다.

먼저 웨이퍼를 충분히 세척한 후 앞면을 인(phosphorus) 침투로부터 보호하기 위해 6500Å의 산화막을 성장시켜, 뒷면의 산화막을 제거한 후, POCl₃를 도우펀트(dopant)로 하여 1050°C에서 20분간 인을 확산시켰다. 앞면의 산화막을 제거시키고 1100°C에서 3000Å의 산화막을 성장시킨 다음, 앞면에 사진식각(photo lithography)법을 이용하여 활성영역(active area)을 정의한 후 BN 웨이퍼(Carborundum Co. 975)로 940°C에서 5~30분간 붕소(boron)를 확산시켰다. LTO 방법을 이용하여 붕소막(boron glass)을 제거시킨 후 격자 결함을 줄이기 위해 800°C에서 20~50분간 N₂ 분위기로 열처리(annealing)하였다. 앞·뒷면의 전극은 Ti, Pd, Ag 순으로 각각 증착하였고^[4, 6] Ag전기도금, 앞면의 Si₃N₄, AR(anti-reflective)코팅, 전극의 열처리(alloy)등을 행하였다.^[3, 4] 본 공정은 P⁺NN⁺ 전지 경우이며, P⁺N 전지는 뒷면 확산 공정을 제외한 모든 공정을 포함한다.

제작된 전지들은 태양광의 AM1 상태와 비슷한 광량인 100mW / cm²의 인공 조명으로서 ELH 램프(GE.Co.)를 사용하였으며, RCA에서 제작된 N⁺P접합형 전지들 표준 전지로서 측정하였다. 그리고 시트저항(R₀)과 접합깊이(X_j)는 4-point probe(Magnetron Co. M-700)와 grooving machine(Philtec Co. 2067-E)을 사용하였으며, 캐리어 수명은 전류 주입(current injection)

방법으로 측정하는 OCD-2 lifetime test unit(Solid-State Measurement Inc.)를 사용하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

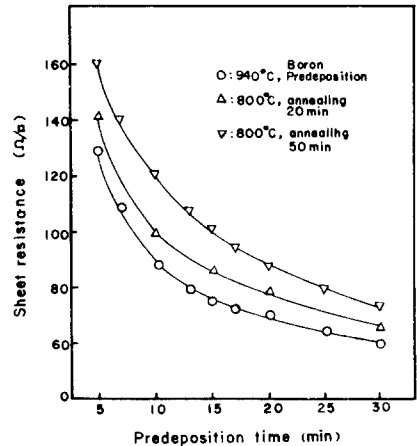


그림 1. 보론 확산 시간과 열처리 시간에 대한 R₀ 변화

Fig. 1. The change of sheet resistance, R₀ with boron predeposition and annealing time.

그림 1은 940°C의 붕소 확산(boron predeposition) 시간과 확산 후 800°C에서 20분간, 50분간 열처리(annealing) 과정에 대한 R₀의 변화를 나타낸 것이다. 표 1은 P⁺N 전지를 측정 한 결과이며, 15분 붕소 확산, 20분 열처리 공정에서 전면적 변환 효율이 13.4%이며, 표 2는 P⁺NN⁺ 전지의 측정 결과이며 15분 붕소 확산, 50분 열처리 공정에서 전면적 변환 효율이 14.3%로써 가장 좋은 특성을 보였다. 이들 P⁺N 전지와 P⁺NN⁺ 전지에서 전극 면적을 제외한 수광면적 변환 효율은 각각 14.7%와 15.6%이었다. 표 1과 표 2에서 공정 조건에 따른 전지 특성을 비교해 보면 15분 이전의 붕소 확산 시간에서는 불균일한 확산으로 인해서 효율은 크게 증가하지 않는 것으로 간주된다. 15분 이후의 붕소 확산 시간은 표면에서의 격자 결함과 데드층(dead layer)에 의한 캐리어 수명의 감소, 그리고 높은 표면 재결합에 기인되어 오히려 효율 감소의 원인이 된다고 볼 수 있다.^[3, 7, 8] 그리고 소수 캐리어 수명(minority carrier lifetime)을 비교하면 전반적으로 P⁺NN⁺ 전지들이 P⁺N 전지들 보다 약 2~3배 정도로 증가 되었다. 이는 뒷면 확산시에 인(phosphorus)에 의한 게더링(gettering) 작용과 BSF 효과로 인해서 소수 캐리어 수명이 향상되었다고 할 수 있다.^[1, 5]

표 1. Si₃N₄ AR 코팅후 P⁺N 전지들의 측정 결과, GE-ELH 램프로써 100mW/cm² 인공 조명에서 측정
 Table 1. Experimental results for P⁺N cells after Si₃N₄ AR coating. J_{sc}, V_{oc}, FF and η were measured under 100mW/cm² from GE-ELH lamp.

Cell	Predep. Time (min)	Drive-in Time (min)	X _{p,r} (um)	R _□ (Ω/□)	τ* (usec)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
2-A	5	20	0.13	140	10	29.0	560	69.9	11.4
7-B	10	20	0.23	100	19	29.9	572	70.8	11.9
8-B	15	20	0.33	86	21	30.1	573	77.7	13.4
11-B	20	20	0.44	80	20	28.6	572	76.2	12.5
12-A	30	20	0:56	64	11	29.2	570	60.6	10.1

*Effective lifetime in N base for high injection level.

표 2. Si₃N₄ AR코팅 후 P⁺NN⁺ 전지들의 측정결과, GE-ELH 램프로써 100mW/cm² 인공 조명에서 측정
 Table 2. Experimental results for P⁺NN⁺ cells after Si₃N₄ AR coating. J_{sc}, V_{oc}, FF and η were measured under 100mW/cm² from GE-ELH lamp.

Cell	Predep. Time (min)	Drive-in Time (min)	X _{p,r} (um)	R _□ (Ω/□)	τ* (usec)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
13-A	5	50	0.14	160	37	28.0	546	53.6	8.2
19-B	7	50	0.18	141	42	30.0	560	62.5	10.5
21-A	10	50	0.25	120	65	31.5	581	73.1	13.4
14-A	13	50	0.33	108	41	30.1	561	65.6	11.1
23-B	15	50	0.38	101	68	31.3	586	77.8	14.3
24-A	17	50	0.44	90	44	30.2	557	62.1	10.4
25-A	20	50	0.50	87	24	28.4	510	61.0	8.8
26-B	25	50	0.60	79	56	29.3	585	73.8	12.6
10-B	15	none	-	75	13	29.1	464	58.0	7.8
5-A	15	100	0.40	106	51	30.2	577	70.9	12.4

* Effective lifetime in N base for high injection level.

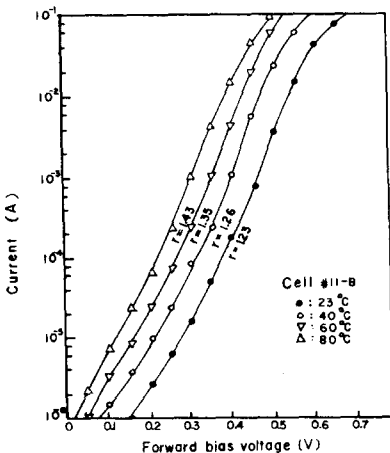


그림 2. P⁺N 전지의 온도 변화에 대한 암전류 특성
 Fig. 2. Temperature dependence upon dark current of P⁺N cell

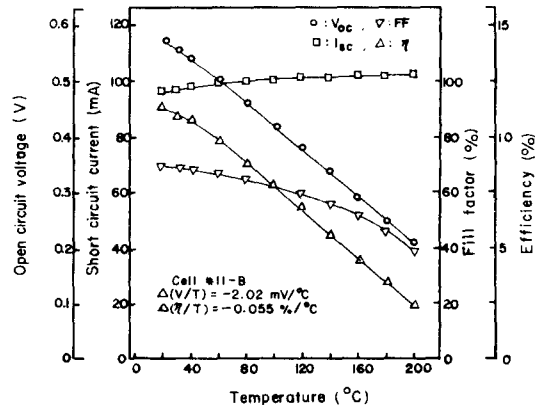


그림 3. P⁺N 전지의 여러 파라미터에 대한 온도 의존성
 Fig. 3. Temperature dependence upon various parameters of P⁺N cell.

그림 2는 암전류-전압 특성 곡선으로 온도가 증가함에 따라 암전류가 증가함을 알 수 있다. 그림 3에서 온도가 증가함에 따라 단락전류는 캐리어 수명의 증가에 대해 약간 증가 되었지만, 그림 2에서와 같이 암전류의 증가에 따른 개방 전압의 감소와 충실도의 감소로 효율은 크게 감소함을 나타내고 있다. 이때 개방 전압은 $-2.02\text{mV}/^\circ\text{C}$ 와 효율은 $-0.055\%/^\circ\text{C}$ 의 감소율을 보였다.

양호한 태양 전지에 있어서 직렬저항 R_s 는 1cm^2 에 대하여 0.5Ω 보다 적어야 하며, 누설저항 R_{sh} 는 1cm^2 에 대해 $1\text{K}\Omega$ 보다 크면 이들 저항에 대한 효과는 거의 무시할 수 있다.^[5] 실제로 면적이 3.36cm^2 인 P⁺N 전지와 P⁺NN⁺ 전지들을 측정 한 결과 전지의 직렬 저항은 각각 $0.2\sim 0.5\Omega$ 과 $0.15\sim 0.5\Omega$ 범위에, 누설 저항은 각각 $1\sim 10\text{K}\Omega$ 과 $50\sim 200\Omega$ 범위에 있었다.

이들 측정치들을 비교하면, P⁺N 전지와 P⁺NN⁺ 전지의 직렬저항과 P⁺N 전지의 누설저항은 다소 만족할 만한 범위에 있지만 P⁺NN⁺ 전지의 누설저항은 매우 낮다. 또한 P⁺N 전지와 P⁺NN⁺ 전지들의 암전류-전압 특성에서의 다이오드 특성 인자 r 값을 측정,^[3, 4] 비교한 결과 P⁺N 전지의 경우 1-2의 값을 나타낸 반면, P⁺NN⁺ 전지는 $r > 2$ 이며 암전류는 크게 증가되었다. 본 실험에서 P⁺NN⁺ 전지들의 경우 P⁺N 전지들에 비하여 게터링(gettering) 작용과 BSF 효과에 의한 소수 캐리어 수명 증가로 효율 개선을 기대할 수 있지만 전지 제조 공정중 발생하는 표면 격자 결함등으로 높은 암전류, 낮은 누설 저항에 기인된 누설 전류로 인하여 효율이 크게 증가하지는 못한 것으로 간주된다.

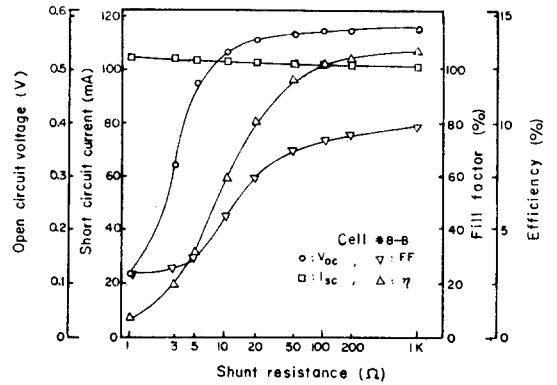


그림 5. 누설저항(R_{sh})의 변화에 대한 개방전압, 단락 전류, 충실도 및 효율 특성

Fig. 5. Effect of shunt resistance on open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (I_{sc}), fill factor (FF) and efficiency (η).

전지의 직렬 저항과 누설 저항에 대한 특성 변화를 살펴보기 위하여 전지의 외부에 저항을 직렬, 병렬 연결하였다. 그림 4에서 직렬 저항의 증가에 따라 단락 전류와 충실도가 감소하며, 그림 5에서 누설 저항의 감소에 따라 개방 전압과 충실도의 감소로 인하여 효율은 크게 감소함을 알 수 있다. 전지 표면에서의 광 반사를 줄이기 위해 Si_3N_4 AR코팅을 한 후 효율은 4~5% 개선되었고, N⁺PP⁺ 전지에서도 결과가 거의 일치 하였다.

IV. 結 論

본 논문에서 제작된 P⁺N 전지와 P⁺NN⁺ 전지는 전 면적(수광면적) 변환 효율이 각각 13.4%(14.7%)와 14.3%(15.6%)이었으며, 동일한 제원 및 그리드 패턴을 사용한 N⁺PP⁺ 전지의 효율과 비슷한 결과를 나타내었다. 태양전지의 동작 특성에 직렬저항과 누설저항이 크게 영향을 주었으며, 특히 누설저항이 전지의 암전류 특성에 관계되어 효율 감소의 원인을 살펴 보았다. 또한 P⁺NN⁺ 전지가 P⁺N 전지보다 인(phosphorus) 확산 공정으로 인해 게터링(gettering) 작용과 BSF 효과로 소수 캐리어 수명이 약 2~3 배 증가되어 효율이 더욱 증가되리라고 예측되었지만 누설 저항의 감소, 암전류의 증가, 누설 전류의 증가 등으로 인해서 효율은 크게 증가되지 않았다고 볼 수 있다. 전지의 제조 과정에서 공정 분위기를 개선시킨다면 효율은 더욱 증가 되리라고 기대된다.

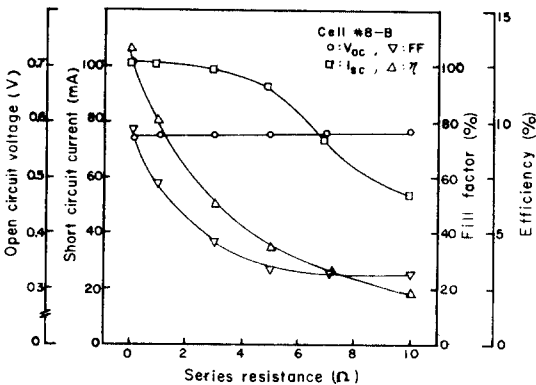


그림 4. 직렬 저항(R_s)의 변화에 대한 개방전압, 단락 전류, 충실도 및 효율 특성

Fig. 4. Effect of series resistance on open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (I_{sc}), fill factor (FF) and efficiency (η).

參 考 文 獻

- [1] H.T. Weaver & R.D. Nasby, "Minority carrier lifetimes in silicon cell determined from spectral and transient measurements", *Solid-State Electronics*, vol. 22, pp. 687-691, 1979.
- [2] M.S. Bae, "p⁺/N High-efficiency silicon solar cell", *Appl. Phys. Letters*, vol. 31, no. 4, 1977.
- [3] Jong Duk Lee, et al, *Fabrication of Diffused N⁺P Solar Cell.*, KIET Report, CE2-0016, Dec. 1979.
- [4] Jong Duk Lee, et al, "High efficiency solar cell (I) - fabrication and characteristics of N⁺PP⁺ cell", *J. of KIEE*, vol. 18, no. 3, June 1981.
- [5] H.J. Hovel, *Semiconductors and semimetals*, Academic Press, vol. 11, pp. 23-180, 1975.
- [6] R. Geretch, H. Fischer, E. Link, S. Mates and W. Pschunder, "Contribution to silicon solar cell technology", *Energy Conversion*, vol. 12, pp. 103-107, Sept. 1972.
- [7] David L. Pulfrey, *Photovoltaic Power Generation*. Van Nostrand Reinhold Co., pp. 66-113, 1978.
- [8] Jerry G. Fossum, "The importance of surface recombination and energy band gap narrowing in PN junction", *IEEE Trans.*, vol. ED-27, no. 4, pp. 785-791, April 1980.
-