【論文】

Si 太陽電池의 表面再結合 電流가 飽和電流에 미치는 影響

The Effect of Surface Recombination Current on the Saturation Current in Si Solar Cell

申 基 植* 李 基 善** 崔 炳 浩***

Kee-Shik Shin Ki-Seon Lee Byung-Ho Choi

ABSTRACT

The effect of surface recombination current density on the saturation current density in Si solar cell has been studied. Theoretical model for surface recombination current was set up from emitter transparent model of M.A. Shibib, and saturation current of Si solar cell made by ion implantation method was also measured by digital electrometer. The theoretical surface recombination current density which is the same as saturation surface recombination current density in Shibib model was 10^{-11} [A/cm^2] and the measured value was ranged from 8×10^{-10} to 2×10^{-9} [A/cm^2].

Comparing with the ideal p-n junction of Shockley, transparent emitter model shows improved result by 10^2 order of saturation current density. But there still exists 10^2 order of difference of saturation current density between theoretical and actual values, which are assumed to be caused by 1) leakage current through solar cell edge, 2) recombination of carriers in the depletion layer, 3) the series resistance effect and 4) the tunneling of carriers between states in the band gap.

1. 서 론

이상적인 p-n접합의 특성에 관한 이론은 1949년 Shockley[1]에 의해 정립되었으며 이후 1957년 T.C.Sah[2], 1958년 J.L.Moll[3] 등에 의해 더욱 발전되었다. 그러나 이상적인 규소 p-n접합에서 I-V특성은 실험치와 차이가 있으며 여러가지 이유중 특히 표면재결합전류가 미치는 영향이 매우 중요하다.[4] 1975년 M.J.Hovel[5]은 표면 재결합속도가 $10^5 \sim 10^6$ 〔㎝/s〕임을 발표하였다. 그러나, 1979년 M.A. Shibib[6] 등은 에미터영역을 소수캐리어에 대하여 "transparent"하다고 가정하여 bulk 내에서 재결합속도를 무시하고 표면 재결합속도의 변화에 따른 규소 태양전지의 I-V 특성을 해석하였다. "Transparent"란 에미터접합이

* 韓國動力資源研究所

** 正會員 : 忠南大學校

*** 正會員 : 韓國動力資源研究所

충분히 얇아서 천이시간이 소수캐리어의 수명보다 짧아 bulk내의 재결합을 무시할 수 있는상태를 뜻한다.

본 논문은 M.A.Shibib의 " transparent " 에미터모델을 인용하여 실제적인 태양전지의 공정변수 즉, doping concentration, junction depth and profile, bulk concentration등의 값을 주어 표면 재결합속도에 따른 표면 재결합전류를 computer simulation 하여 표면 재결합전류가 포화전류에 미치는 영향을 이론적으로 분석하였다. 또한 포화전류의 이론치와 실제로 제작한 태양전지에 대한 포화전류의 측정치간의 차이를 정성적으로 비교 분석하였다.

2. 이론적 해석

n-type의 heavily doped quasi-neutral emitter영역의 impurity profile은 Fig. 1 와 같다.

에미터영역에서 소수캐리어에 의한 전류밀도 $J_p(X)$ 는 식(1)와 같다.

$$J_p(X) = q\cdot \mu_p \cdot P(X)\cdot E(X) - q\cdot D_p \cdot \frac{dP(X)}{dX} \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서 D_p : hole diffusion coefficient,

$E(X)$: electric field

μ_p : hole mobility

$P(X)$: hole concentration 이다.

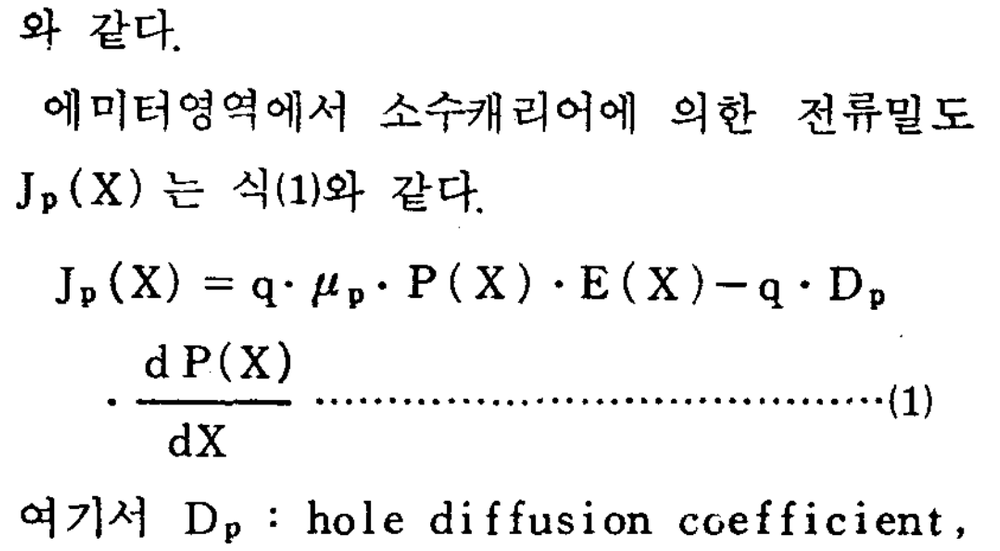

Fig. 1 Emitter impurity profile

에미터가 low-level injection인 경우를 가정하면 thermal-equilibrium 상태, 즉, $J_p = 0$인 경우 $E(X)$는 식(2)와 같이 구해진다.

$$E(X) = \frac{D_p}{\mu_p}\cdot\frac{1}{P_O(X)}\cdot\frac{dP_O(X)}{dX} \quad \cdots\cdots (2)$$

effective intrinsic density, n_{ie}를 정의하면

$$n_{ie}^2(X) = Po(X)\cdot No(X) \quad \cdots\cdots (3)$$

여기서 $Po(X)$, $No(X)$는 thermal equilibrium상태에서의 정공 및 전자농도이다. 식(2)(3)을 식(1)에 대입하여 계산하면,

$$J_p(X)\frac{No(X)}{n_{ie}^2(X)} = -q\cdot D_p\cdot\frac{d}{dx}\{P(X)\cdot\frac{No(X)}{n_{ie}^2(X)}\} \quad \cdots\cdots (4)$$

식(4)을 quasi-neutral emitter 전 영역에 대해 적분하면

$$\int_0^W J_p(X)\cdot\frac{No(X)}{n_{ie}^2(X)}dx = -q\cdot\bar{D}_p\{P(X)\cdot\frac{No(X)}{n_{ie}^2(X)}\}\Big|_0^W \quad \cdots\cdots (5)$$

여기서 $\bar{D}_p$는 D_p의 평균값이며, 에미터가 " transparent " 하다고 가정하면 J_p는 에미터의 위치에 관계없이 일정한 값이 된다.

소수캐리어의 경계조건[7] 즉,

$$P(0) = Po(0)\{\exp(qv/kT) - 1\} \quad \cdots\cdots (6)$$

$$J_p(W) = q\cdot S_p\cdot P(W) \quad \cdots\cdots (7)$$

을 식(4)에 대입하면 식(8)과 같은 "transparent" 에미터에서 소수캐리어의 전류밀도에 대한 일반식을 얻는다.

$$J_p = \frac{q\bar{D}_p\{\exp(qV/kT) - 1\}}{\int_0^W \frac{No(x)}{n_{ie}^2(x)}dx + \frac{\bar{D}_p No(W)}{S_p\, n_{ie}^2(W)}} \quad \cdots\cdots (8)$$

식(8)를 $J_p = J_s\{\exp(qv/kT)-1\}$ 로 표시하면

$$J_s = \frac{q\bar{D}_p}{\int_0^W \frac{No(x)}{n_{ie}^2(x)}dx + \frac{\bar{D}_p No(W)}{S_p\, n_{ie}^2(W)}} \cdots\cdots (9)$$

가 되어 " transparent "에미터 모델에서 에미터표면의 소수캐리어의 재결합에 의한 재결합전류밀도(J_s)가 포화밀도(J_o)가 됨을알 수 있다.

3. 실험방법 및 측정

3-1. 시료의 제작[8,9)]

이온 주입법(ion implantation)으로 태양전지 시료를 제작하였다. Fig.2 는 이온 주입에 의한 태양전지 제작흐름도이다.

태양전지 제작 세부공정은 다음과 같다.

1) 웨이퍼세척은 $H_2SO_4 + H_2O_2$ 용액에서 행하며 $HF + H_2O$용액에서 산화막을 제거한다.

2) 에미터 이온주입은 $^{31}P^+$, 이온주입량 4×10^{15}〔 ions/㎠ 〕, 이온에너지 15KeV 로 행한 후 950℃, 10 ~ 30 분, 질소분위기에서 열처리를 행한다.

3) 반사방지막형성은 $SiH_4/NH_3(H_2)$ 개스를 주입, 300℃, 저압화학증착법(low pressure chemical vapor deposition)으로 Si N 박막을 750 ± 50 A° 도포하였다.

4) 전극형성은 AZ111S · Photoresist를 이용하여 전극 pattern 을 만든후 니켈무전해 화학도금법으로 전극을 형성하였다.

5) 납피복은 Mil-F-14256 Type Flux 를 이용하여 납을 피복한 후 Isopropyl alcohol 로 세척하였다.

6) 웨이퍼의 가장자리 단락을 막기 위해 Dicing saw로 절단하였다.

3-2. Doping Profile 측정

제작한 태양전지에 대한 이온주입의 재분포는 열처리된 웨이퍼 시편을 beveling 하여 spreading resistance probe 기법으로 impurity profile 을 측정하였으며 이를 SUPREM (Standford University Process Engineering Model) 프로그램을 이용하여 computer simulation 하여 doping profile 과 비교하였다. SUPREM프로그램은 가장 대표적인 Si IC 제조공정 Simulator 로서 이온주입법에 의한 dopant 의 분포, 접합두께, 실리콘 표면에서의 dopant 농도등을 구할 수 있으며, spreading resistance probe 기법은 근접한 두 지점사이의 저항을 측정하므로써 impurity profile 을 구하는 일반적인 실험방법이다.

3-3. J-V특성 측정

제작된 시료에 대한 J-V특성을 측정하기 위하여 Fig.3 과 같이 측정장치를 구성하였다.

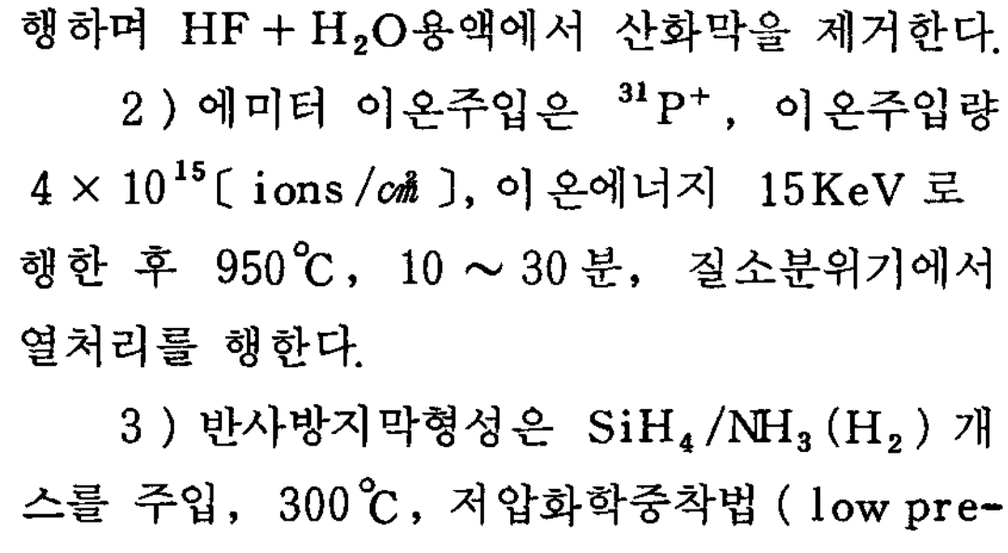

Fig. 2 Solar cell manufacturing process flow chart

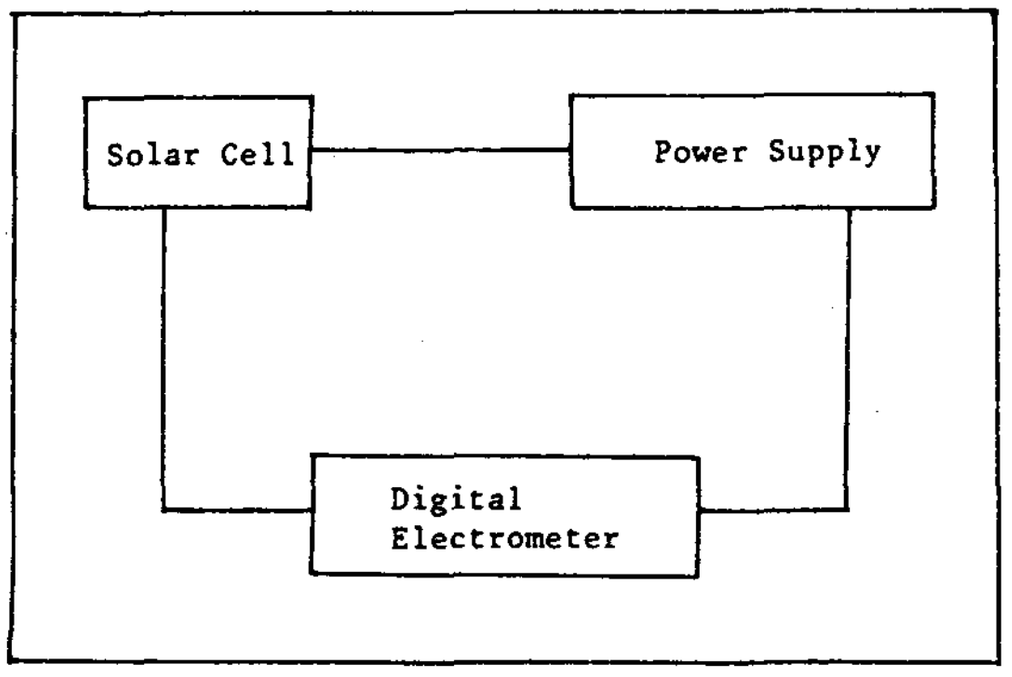

Fig. 3 Block diagram of measurement equipments

샘플은 이온주입법을 이용하여 제작한 3개의 7.6 × 7.6㎝ 태양전지를 사용하였으며 Power supply는 H.P.6115A로서 정밀도가 0.01〔V〕까지 제어 가능하다. 또한 전류측정은 Digital Electrometer (Keithly 616)를 사용하였으며, 이 장치는 정밀도 $\pm 10^{-16}$〔A〕까지 측정 가능하다.

4. 결과 및 검토

4-1. Impurity Profile

제작된 샘플에 대한 주입이온의 재분포를 SUPREM 프로그램에 의해 computer simulation과 시편의 beveling에 의한 spreading resistance probe기법에 의하여 구한 결과는 Fig.4과 같다. 주입이온의 분포는 Gaussian분포와 Complimentary error function을 일반적으로 적용할 수 있는데 Fig.4는 Complimentary error function쪽에 근접함을 알 수 있다.

4-2. 포화전류밀도의 이론적 계산

"Transparent" emitter 모델에서는 식(8)에서 보인 바와 같이 포화전류밀도(Jo)는 표면재결합전류밀도(J_s)로 나타나며, 표면재결합속도(S_p)의 함수로서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J_s = \frac{q\bar{D}_p}{\int_0^W \frac{No(x)}{n_{ie}^2(x)}dx + \frac{\bar{D}_p No(W)}{S_p n_{ie}^2(W)}}$$

$$= \frac{qn_{ie}^2(W)}{G_{eff}(W) + \frac{No(W)}{S_p}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

$$G_{eff}(W) = \frac{No(W)}{\bar{D}_p} \quad ; \text{ 에미터 표면에서의 effective Gummel No.}^{10)}$$

식(10)을 이용하여 표면포화전류밀도를 표면재결합속도의 함수로 simulation하였다. HP 9845B 컴퓨터와 BASIC언어를 사용하였으며 emitter junction depth〔W〕 0.3〔㎛〕 0.4〔㎛〕에 대하여 베이스불순물 농도는 5×10^{16}〔ions/㎤〕, impurity profile은 complimentary error function을 적용하고 dopant concentration은 $10^{19}, 10^{20}$〔ions/㎤〕를

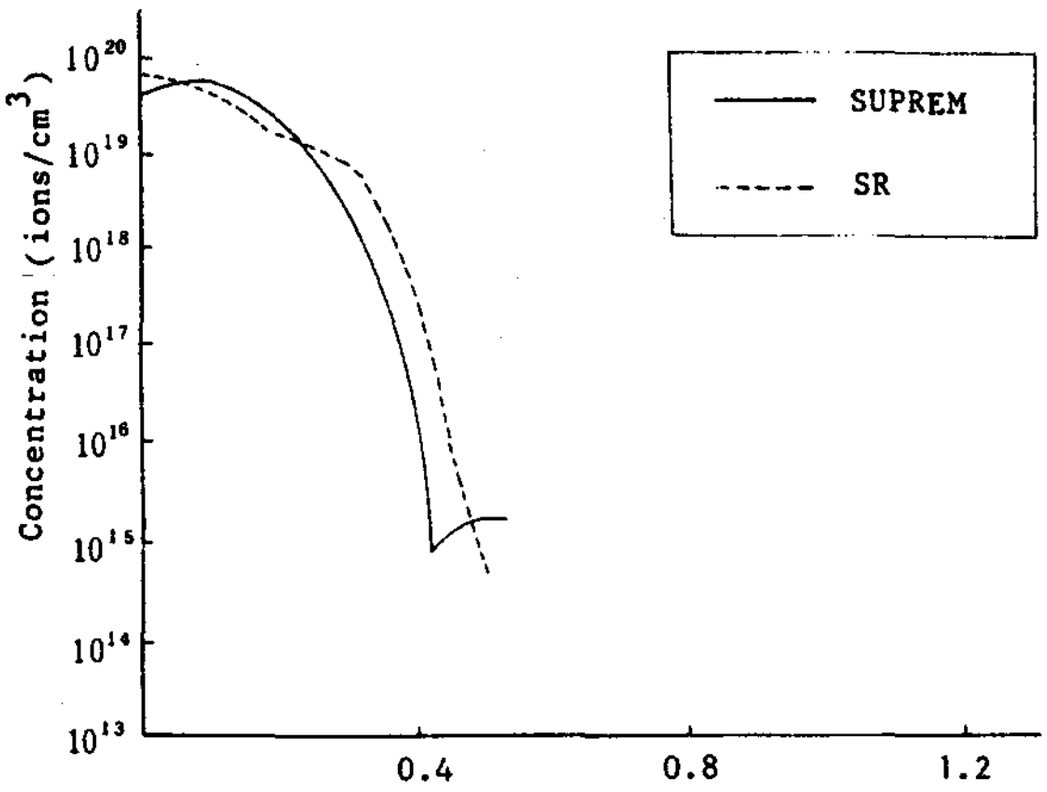

Fig. 4 Dopant profile of emitter junction (950°C, 10 min, annelaing)

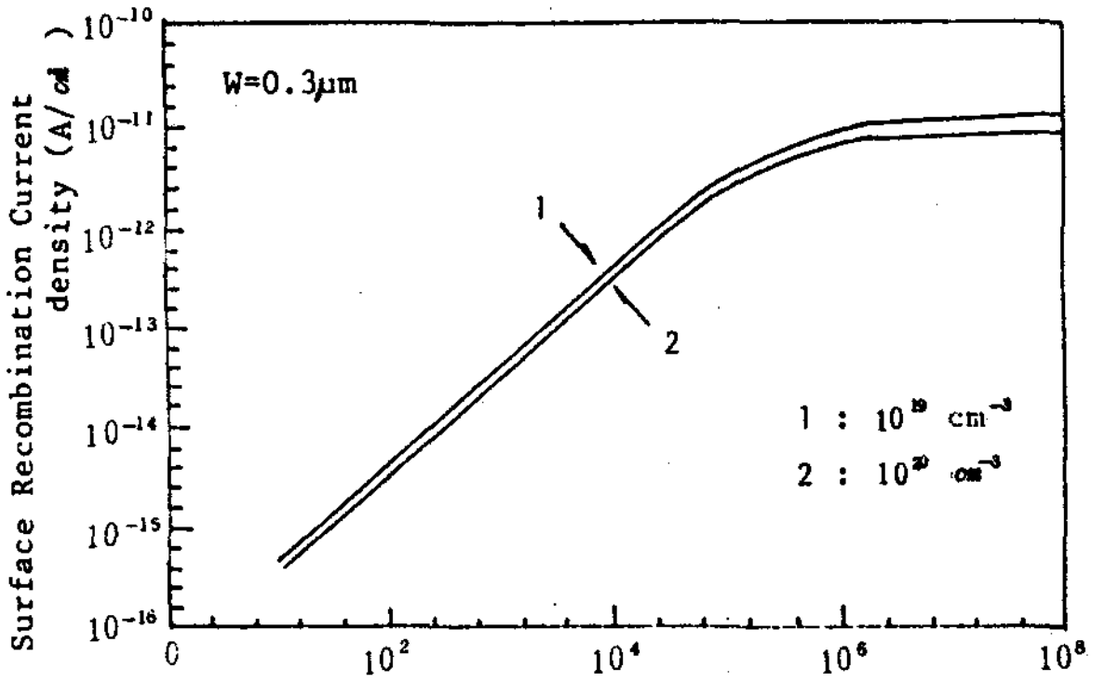

Fig. 5 J_s-S_p Curve for junction depth = 0.3μm

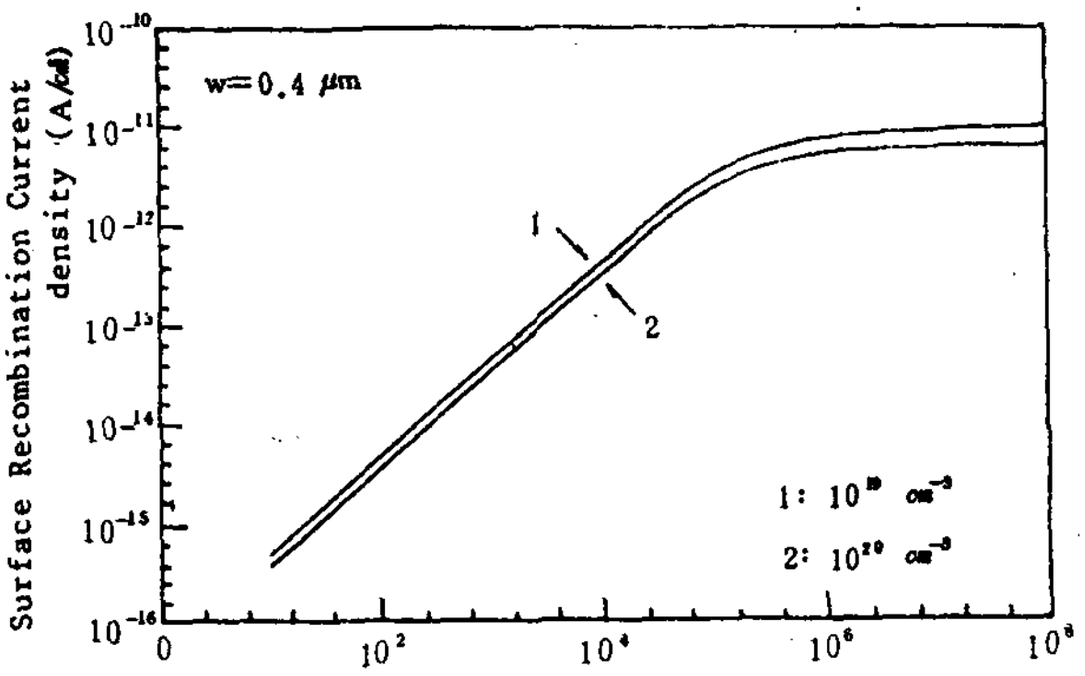

Fig. 6 J_s-S_p Curve for junction depth=0.4μm

적용하여 Fig.5와 Fig.6 를 얻었다. Fig.5, Fig.6를 보면 S_p가 증가할수록 J_s 는 선형적으로 증가하다가 $S_p = 10^6$〔㎝/sec〕 값 부근에서 포화됨을 볼 수 있으며, W=0.3〔μm〕 일때 약 10^{-11}〔A/㎠〕, W=0.4〔μm〕 일때 약 8×10^{-12}〔A/㎠〕정도의 값을 보이고 있다.

또한 dopant concentration이 적어질수록 포화전류가 커지며 W=0.3〔μm〕가 0.4〔μm〕일때 보다 포화전류가 큼을 알 수 있다.

표면재결합속도는 표면층의 결함밀도에 비례하며, 이온주입방식으로 제작된 태양전지는 열처리 후에도 높은 결함밀도를 나타낸다. "Transparnet" emitter 모델에서는 표면재결합속도가 10^5〔㎝/sec〕이상일 경우에 적용되며, 본 연구의 이론적 계산에서는 표면재결합속도가 10^6〔㎝/sec〕 이상일 때 표면재결합 전류밀도 값이 포화치에 도달하는 것으로 보아 본 연구에서의 표면재결합속도는 10^6〔㎝/sec〕 이상이 되며, 이때 표면재결합 전류밀도 즉, 포화전류밀도는 약 10^{-11}〔A/㎠〕인 것으로 볼 수 있다.

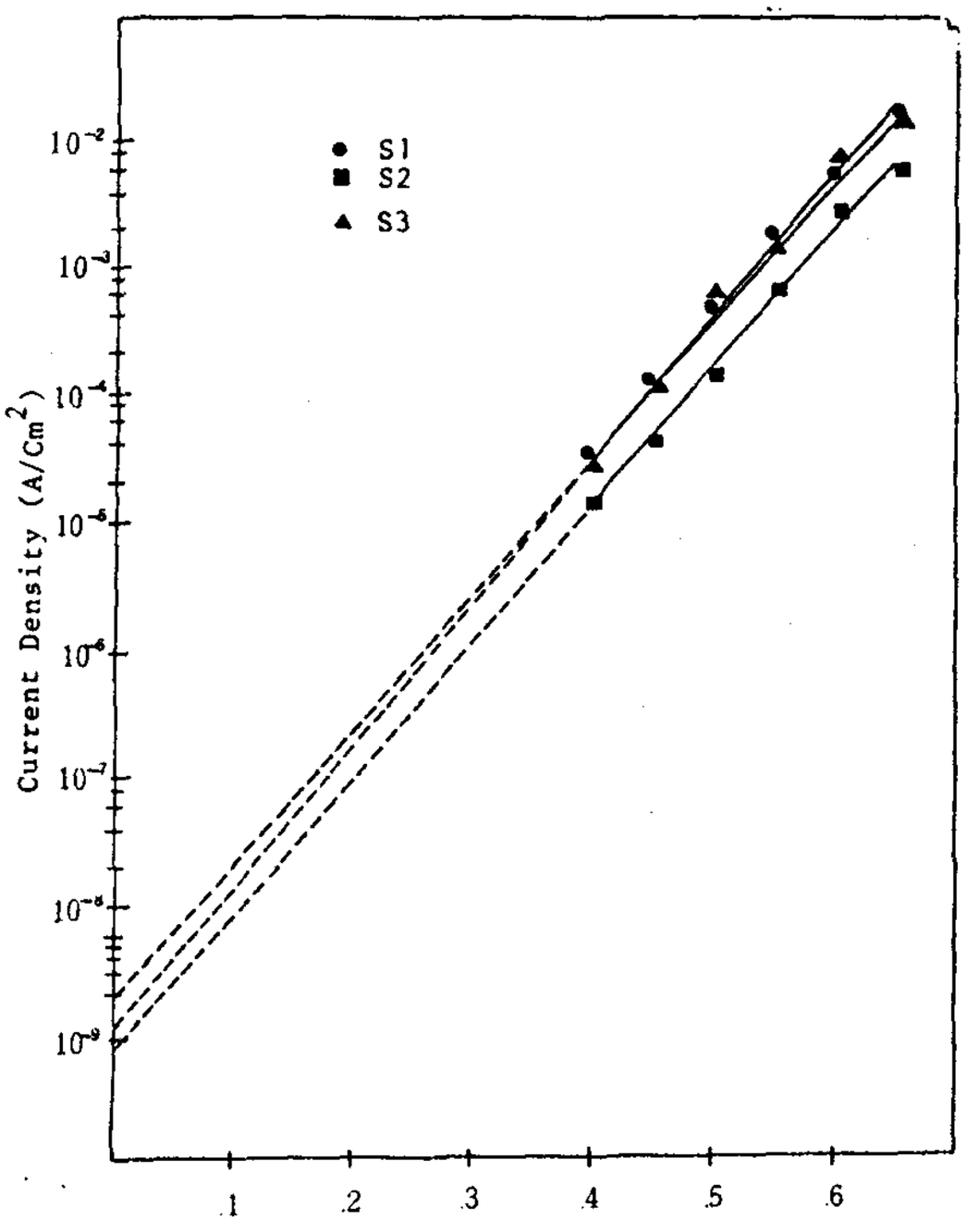

Fig. 7 J-V Curves for Samples

4-3. 포화전류의 측정

제작된 태양전지에 대한 암전류-전압 특성을

Table 1 Current density (A/㎠) under forward bias voltage

Forward Bias Voltage / Sample	.4 V	.45 V	.5 V	.55 V	.6 V	.65 V
S1	3.6×10^{-5}	1.2×10^{-4}	5.2×10^{-4}	1.5×10^{-3}	6.1×10^{-3}	1.7×10^{-2}
S2	1.3×10^{-5}	4.0×10^{-5}	1.3×10^{-4}	6.0×10^{-4}	2.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
S3	3.3×10^{-5}	1.2×10^{-4}	5.0×10^{-4}	1.7×10^{-3}	6.8×10^{-3}	1.5×10^{-2}

순바이어스를 걸어서 digital electrometer를 사용하여 측정하였다. 그 결과는 Table 1.과 같았으며, log J 대 V의 그래프로 그려보면 Fig.7과 같다.

포화전류밀도Jo는 순방향 바이어스 전압이 0일때의 값이므로, 이 그래프의 절편값이 되며 $8 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$〔A/㎠〕로 나타났다.

Shockley의 ideal p-n 접합이론에서는 포화전류밀도가 약 5×10^{-13}〔A/㎠〕로 구해지며, computer simulation에 의해서 구해진 포화전류밀도의 값은 접합깊이가 0.3〔μm〕인 경우 10^{-11}〔A/㎠〕로 나타났다. 세값을 비교해보면 Shibib모델에서 표면재결합전류를 고려함으로써 Shockley의 ideal p-n 접합이론보다 10^2 order정도 실험치에 근접하는 결과를 볼 수 있으며 이는 표면재결합전류가 포화전류에 미치는 영향이 크다는 사실을 알 수 있다. 또한 Shibib 모델에 의한 계산 결과와 실험치를 비교해 볼 때 실험치가 아직도 10^2 order 정도 더 큰 것은 실제의 태양전지에서는 포화전류의 증가요인인 태양전지 가장자리를 통한 누설전류, depletion region에서의 재결합, 직렬저항, tunneling current 등이 존재하기 때문이다. 따라서 포화전류를 감소시키기 위해서는 특히 태양전지 가장자리의 Passivation이 중요함을 알 수 있으며, 이는 에미터 표면을 Passivation 하므로서 포화전류밀도가 10^{-12}〔A/㎠〕 수준까지 감소한다고 발표한 J.Nijs [11] 등의 연구결과에 의해서도 뒷받침되고 있다.

5. 결 론

표면재결합전류밀도가 n^+p 규소태양전지에 미치는 영향을 규명하기 위하여 이론적 모델과 실제 제작한 태양전지의 포화전류밀도를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) M.A.Shibib의 " transparent " emitter model을 이용하여 n^+p 규소 태양전지 제조공정변수를 대입하여 표면재결합속도에 따른 emitter 표면재결합 전류밀도를 구하였다. 그 결과 표면재결합속도가 10^6〔㎝/sec〕이상일 경우, 즉 transparent 에미터 모델이 성립되는 범위에서 표면재결합 전류밀도는 포화전류밀도가 되며, 이때 포화전류밀도는 10^{-11}〔A/㎠〕이였다.

2) 이론값 포화전류밀도와 비교하기 위해 이온주입법으로 n^+p 태양전지를 제작하여 포화전류밀도를 측정한 결과 $8 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$〔A/㎠〕이였다.

3) Shibib 모델에서 표면재결합전류를 고려하므로써 Shockley ideal p-n 접합이론에 비해 10^2 order의 수준으로 실험치에 근접하는 결과를 보이며, 실험치와의 차이 10^2 order는 태양전지 가장자리의 passivation, depletion region에서의 재결합, series resistance 및 tunneling current 등을 고려하지 않았기 때문인 것으로 추정된다.

REFERENCE

1. W. Shockley, "The Theory of P-n junction in Semiconductors and P-n junction transistors," Bell syst. Tech. J., 28, pp. 435 (1949)
2. C.T. Sah, R.N. Noyce and W. Shockley, "Carrier Generation and Recombination in P-n junction and P-n junction characteristics," Proc. IRE, 45, pp. 1228 (1957)
3. J.L. Moll, "The Evolution of the theory of the Current-Voltage Characteristics of P-n junctions," Proc. IRE, 46, pp. 1076 (1958)
4. S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Ed, John Wiley & Sons (1969)
5. Harold J. Hovel, Semiconductors and

Semimetals Vol. II, pp. 15 (1975)

6. M.A. Shibib, F.A. Lindholm, F. Therey, IEEE Trans. Electron Devices, ED-26, pp. 959 (1979)
7. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, Princeton, NJ : Van Nostrand (1950)
8. A.R. Kirkpatrick, A.G. Greenwald, "Low-Cost implantation and annealing technology for solar cells", IEEE 14th PVSC pp. 820 (1980)
9. 최영희외, 태양전지 및 시스템운영기술개발연구, 한국동력자원연구소, 연구보고서 KE-85-19,pp.80(1985)
10. J.D. Alamo and R.M. Swanson, "Analytical Modeling of Heavily doped Emitters for Solar Cells," IEEE 17th PVSC pp. 1303 (1984)
11. J. Nijs, F. D'Hoore, R. Mertens, R. Van Overstraeter, Solar Cells 6, pp. 405 (1982)