

論文 92-29A-2-8

Cast Poly-Si을 이용한 태양전지 제작 및 특성

(Fabrication and Characterization of Solar Cells Using Cast Polycrystalline Silicon)

丘庚完*** 蘇源郁** 文相珍** 金希永** 洪鳳植*

(Kyung Wan Koo, Won Wook So, Sang Jin Moon, Hee Young Kim, and Bong Sik Hong)

要 項

태양전지용 다결정 규소 ingot를 casting법을 사용하여 제조하였다. 이들 ingot를 절단하여 박판을 제조하였고, 박판에 적절한 표면처리, 접합형성, 전극형성 및 열처리공정을 거쳐 n⁺p 태양전지를 제조하였다. 시료는 Ar분위기에서 950°C, 10분간 확산하기 전에 결정입계 패시베이션을 위하여, 800°C, 5분간 O₂분위기에서 산화하였다. 단순화된 공정으로 제조된 다결정 규소 태양전지들은 최고 8% (반사 방지막 코팅전) 정도의 효율을 보임으로써 단결정 규소 태양전지의 70~80% 수준을 나타냈고, 독일 Wacker사의 상업용 박판으로 제조된 다결정 태양전지보다 우수한 결과를 보여주었다.

Abstract

Polycrystalline silicon ingots were manufactured using the casting method for polycrystalline silicon solar cells. These ingots were cut into wafers and then n⁺p type solar cells were made through the following simple process; surface etching, n⁺p junction formation, metalization and annealing. For the grain boundary passivation, the samples were oxidized in O₂ for 5 min. at 800°C prior to diffusion in Ar for 10 min. at 950°C. The conversion efficiency of polycrystalline silicon solar cells made from these wafers showed about 70-80% of those of the single crystalline silicon solar cell and superior conversion efficiency, compared to those of commercial polycrystalline wafers of Wacker Chemie. The maximum conversion efficiency of our wafers was indicated about 8%(without AR coating) in spite of such a simple fabrication method.

I. 서 론

현재 인류가 사용하고 있는 주요 에너지원인 석유,

석탄등의 화석 원료는 한정된 매장량과 지역 편중성으로 수급에 어려움이 있고, 수요 증가에 의한 심각한 대기오염등 환경문제에 직면하고 있어 대체에너지 자원의 개발이 필연적이다.

태양광 발전은 광전력효과(Photovoltaic Effect)를 이용하여 태양광을 직접 전기에너지로 변환시키는 기술로써 청정(clean) 할 뿐만 아니라 태양이 존재하는 한 무한정으로 전기를 얻을 수 있는 미래의 에너지원이다. 그러나 기존 발전 방식에 비해 발전 단가가 높기 때문에 인공위성이나 무인등대 등 그

*正會員, 忠南大學校 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Chungnam Nat'l Univ.)

**正會員, 韓國化學研究所

(Korea Research Institute of Chemical Technology)

***正會員, 忠淸專門大學校 電子科

(Dept. of Elec., Chungcheong College)

接受日字: 1991年 5月 16日

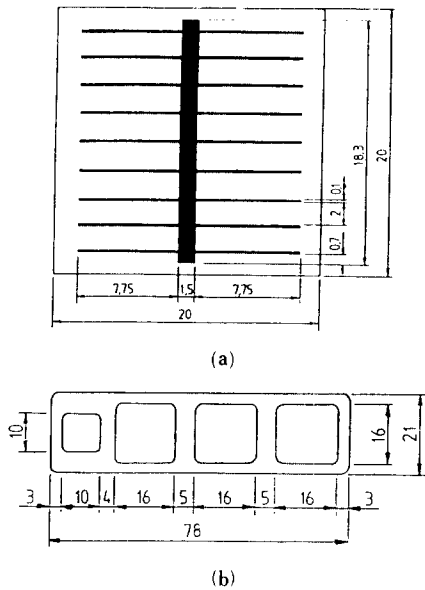


그림 2. 전극 제조용 Shadow mask
(a) 앞면 (b) 뒷면
Fig. 2. Shadow mask for electrode.
(a) front grid pattern,
(b) back contact electrode.

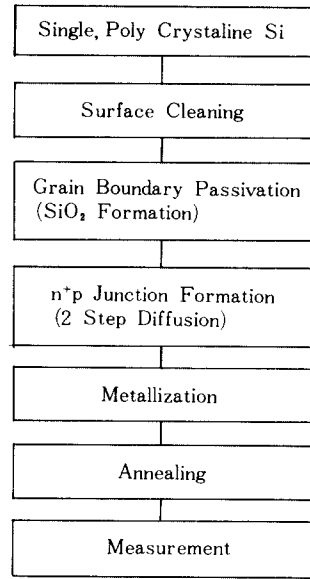


그림 3. 태양전지 제조 공정도
Fig. 3. Process flow of solar cell fabrication.

태양전지의 제조공정은 n+p 접합 형성, 앞, 뒷면 전극형성 및 열처리 공정으로 이루어지고 있다. 그림3에 태양전지 제조공정순서를 나타냈다. n+p 접합의 경우 접합 특성에 영향을 미치는 변수로는 확산원인 $POCl_3$ 의 유량, O_2 의 유량, 확산온도 및 확산시간 등이 있는데, 확산조건을 설정하기 위하여 단결정 실리콘 기판을 사용하여 접합특성을 평가하였다.¹⁰⁾ 태양전지 제조에 적용한 n+p 접합형성 조건 및 결과는 표1과 같다.

표 1. 태양전지 제조를 위한 접합형성조건 및 결과

Table 1. Result and condition of junction formation for solar cell.

$POCl_3$ Flow (cc/min)	O_2 Flow (cc/min)	Diff. Temp. ($^{\circ}C$)	Diff. Time (min)	Surface Concn. atoms/cm ³	Junction Depth (μm)
10	45	950	10	$>10^{19}$	0.4-0.6

접합형성이 끝난 시료는 표면 산화막을 제거한 후 앞면에 Ti/Ag 전극을 진공증착하고 다시 뒷면에 Al을 증착한 후 양호한 접촉을 위해 열처리를 행하였다. 태양전지의 효율은 solar simulator를 사용하여

측정하였다. 이와 같이 제조된 태양전지 효율은 아래와 같이 입사에너지에 대한 단위 면적당 최대 출력에너지의 비로 정의된다.

$$E_x \quad E_{efficiency} \% = \frac{P_{max}}{A_t P_{in}} \times 100$$

여기서 A_t 는 태양전지의 전체면적, P_{in} 과 P_{max} 는 각각 입사광선의 세기와 최대 출력이다. P_{max} 를 구하기 위해서는 태양전지의 광전류-전압특성곡선을 얻어야 하는데 이 곡선을 얻기 위해서는 광원, 태양전지의 부하를 변화시킬 수 있는 장치, X-Y 기록계 등이 필요하다. 광원으로는 태양광 스펙트럼과 비슷한 xenon램프(1kw)를 사용하였고, 태양전지의 I-V 특성곡선을 얻기 위해 Spectrolab model XT-10 solar simulator를 사용하였다.

III. 실험결과 및 검토

본 실험에서는 반도체급 원료규소, 태양전지급 원료규소 및 off-grade 원료규소를 흑연 및 석영도가니에 충전한 후 캐스팅 방법으로 제조한 6가지 종류의 것과 Wacker사의 다결정 규소박판 및 단결정 기판을 사용하였다. 950 $^{\circ}C$ 에서 10분간 $POCl_3$ 를 사용하여 인을 확산시킨 다음 결정입계가 아닌 단결정의 깊이 방향농도 분포를 측정하여 단결정 규소박판과

비교하였다. 그림4는 여러가지 다결정 규소박판의 깊이방향 농도 분포로부터 접합깊이를 나타낸 것으로 표면농도는 $5 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 로 단결정의 경우보다 높고, 접합깊이는 $0.5 \mu\text{m}$ 로 비슷하고 면저항은 $40 \sim 50 \Omega/\square$ 로 약간 높다는 것을 알 수 있다.

접합이 끝난 다결정 규소박판의 앞, 뒷면에 각각 Ti/Ag층과 Al층을 진공증착 방법으로 형성하고 $470 \sim 580^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리한 후 solar simulator를 사용하여 효율을 측정하였다. 효율 측정결과 단결정 규소 태양전지 제조에서 확립된 접합 공정을 동일하게 적용한 다결정 규소 태양전지에서는 광전류 및 전압이 전혀 측정되지 않았다. 즉 태양전지 앞 뒷면이 완전히 단락되어 외부 부하시 순방향 전류와 역방향 전류가 거의 유사하게 흐르며 다이오드 특성이 아닌 도체의 특성을 나타내었다. 이와 같은 결과는 다결정 규소박판 중의 결정입계(grain boundary)에 의한 영향 때문인 것으로 판단된다.

다결정 규소박판 중에 존재하는 결정입계의 영향을 극소화시키기 위한 노력의 일환으로서 저온확산과 고온확산을 병행하는 2단계의 확산이 알려져 있다.¹¹⁾ 500°C 정도의 저온에서 약 3시간 정도로 장시간 동안 POCl_3 와 O_2 를 흘려 결정입계를 미리 확산시킨 다음 1050°C 정도의 고온에서 다시 30분 정도 확산을 행하여 결정입계가 아닌 단결정 영역내에서 n+p 접합을 제조하는 방법이다. 이와 같이 2단계에 걸쳐 확산을 행하는 것은 저온에서는 결정입계에서의 불순물 hopping에 대한 활성화 에너지가 bulk 보다 상대적으로 낮아 인의 확산이 지배적이지만 고온에서는 확산원으로 작용하여 결정입계 부근에서 n+p 접합 형성에 기여하게 된다는 이론으로 본 실험에서는 결정입계 패시베이션(grain boundary passivation)을 위해서 다결정 규소박판들을 500°C 에서 3시간 동안 저온확산을 행하고 다시 1050°C 에서 30분간 행한 후 앞 뒷면 전극 형성등의 과정을 거쳐 다결정 규소 태양전지를 제조하였다. 그림5는 이 방법에 의해 제조된 다결정 규소 태양전지의 I-V 특성 곡선을 도시한 것으로서 효율은 4.9%였다.

한편 결정입계의 영향을 극소화시키기 위한 새로운 시도로 확산을 행하기 전에 dry O_2 를 800°C 에서 35 cc/min 유량으로 5분간 반응시켜 다결정 규소박판 표면에 수백Å 정도의 산화막을 제조한 후 950°C 에서 확산을 행한 결과 정상적인 태양전지의 특성을 나타내었다. 그림6은 Wacker사 및 본 실험에서 제조된 다결정 규소박판을 이용하여 제조한 다결정 규소 태양전지 사진이다.

그림7과 그림8은 이들 태양전지들의 I-V 특성곡

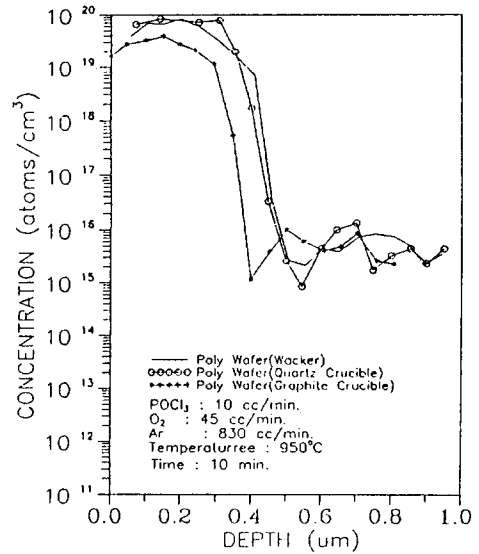


그림 4. n+p 접합 Profile
Fig. 4. n+p Junction profile.

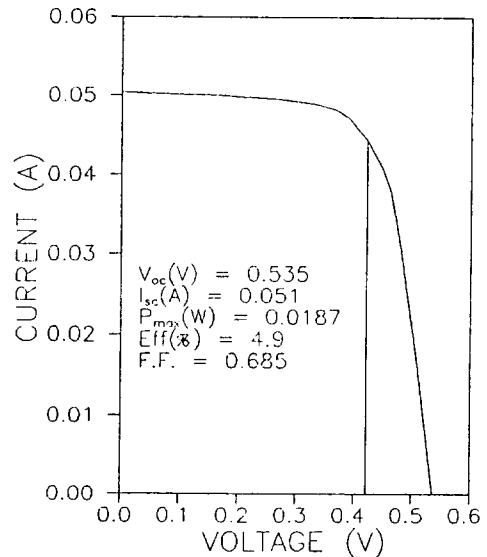


그림 5. 결정입계 패시베이션 처리를 행하여 제조된 다결정 규소 태양전지의 I-V의 특성
Fig. 5. I-V characteristic of solar cell (poly-Si) with grain boundary passivation.

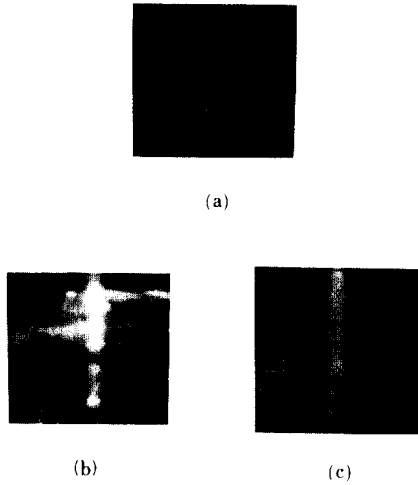


그림 6. 제조된 태양전지 사진
 (a) 단결정 실리콘
 (b) Wacker사의 다결정 실리콘
 (c) 자체 제작한 캐스트 다결정 실리콘

Fig. 6. Photograph of fabricated solar cell.
 (a) single crystalline Si solar cell,
 (b) polycrystalline Si (Wacker Chemie) solar cell,
 (c) cast poly-Si solar cell.

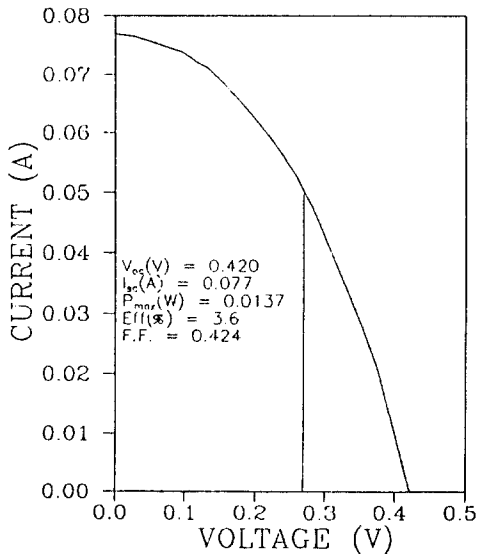


그림 7. Wacker사의 다결정 규소박판을 이용하여 제조된 다결정 규소 태양전지의 I-V 특성 곡선

Fig. 7. I-V characteristics of poly crystalline Si solar cell using Wacker's poly-Si.

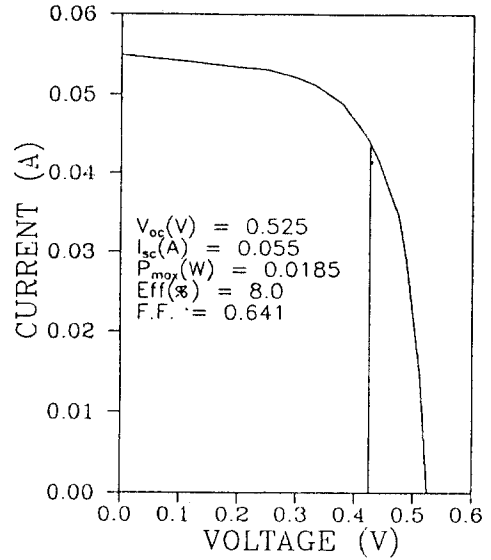


그림 8. 자체 제작한 Cast poly-si을 이용하여 제조된 다결정 규소 태양전지의 I-V 특성 곡선

Fig. 8. I-V characteristics of poly crystalline si solar cell using cast poly-Si.

선을 도시한 것으로서 효율은 각각 3.6%, 8.0%였다. 이 결과는 2단계 확산 방법으로 결정 입계의 영향이 줄이하고자 한 결과와 비교할 때 큰 차이가 없어, 본 연구에서 적용한 공정이 결정 입계 패시베이션 (grain boundary passivation) 역할을 한 것으로 판단된다.

열처리 온도변화에 따른 태양전지 물성변화를 고찰하기 위한 실험의 일환으로 동일 시료에 대하여 열처리 온도를 각각 470°C와 580°C로 한 결과 개방 전압과 단락전류는 거의 변화가 없었으나 충전율이 0.567에서 0.717로 증가하였다. 그림9와 그림10에 열처리 온도변화에 따른 태양전지 물성변화를 도시하였다. 즉 동일한 증착조건에서 전극부착을 행하더라도 규소와 전극물질간의 밀착은 약간씩 달라짐을 알 수 있는데 이는 본 실험에서 제조된 규소박판의 표면이 단결정 규소박판과 비교하여 평활도면에 있어서 뒤떨어진 때문으로 생각된다. 그러나 이와같은 열처리 온도를 높인다고하여 다 좋은 결과를 나타내는 것은 아닌 것으로 판명되었다. 태양전지급 원료 규소를 흑연도가니에 충전하여 제조한 규소박판을 사용하여 태양전지를 제조한 후 530°C에서 10분간 열처리하면 I-V 측정이 가능하였으나 580°C로 승온하여 열처리한 결과 효율측정이 불가능 하였다. 이처럼 열처리 온도에 따라 태양전지 물성이 급변하

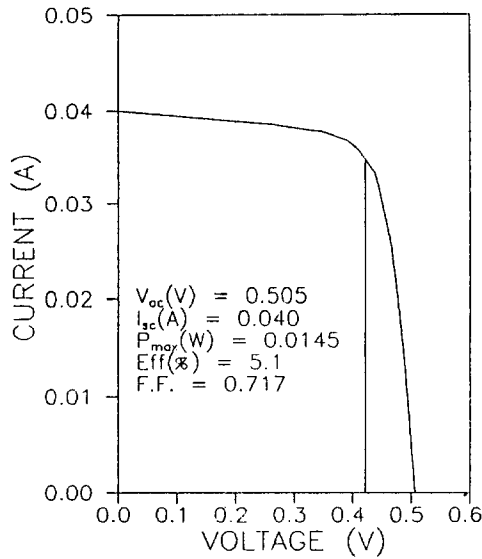


그림 9. 580°C에서 열처리한 다결정 규소 태양전지의 I-V 특성 곡선
Fig. 9. I-V characteristics of poly crystalline Si solar cell after 580°C annealing.

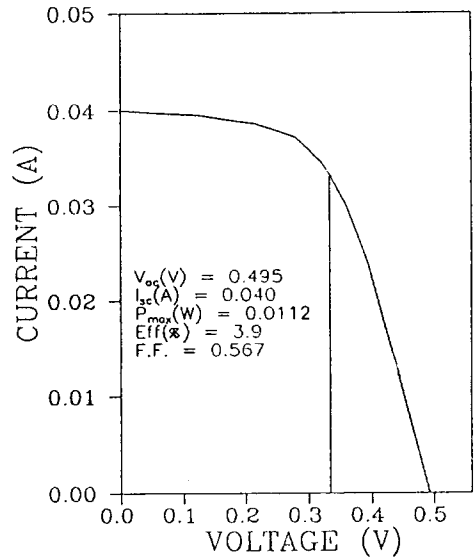


그림 10. 470°C에서 열처리한 다결정 규소 태양전지의 I-V 특성 곡선
Fig. 10. I-V Characteristics of poly crystalline Si solar cell after 470°C annealing.

표 2. 각각의 규소박판을 사용하여 제조된 태양전지의 물성비교(AMI, 28°C)

Table 2. Characteristics of solar cell fabricated with various si materials.

	규소박판 사양	태양전지 물성				
		V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	P _{max} (W)	Fill Factor	Eff. (%)
n+p형	1 단결정 규소박판	0.545	77	0.0261	0.622	6.9
	2 Wacker사의 다결정 규소 박판 Columnar 부분	0.420	77	0.0137	0.424	3.6
	3 Wacker사의 다결정 규소 박판 Edge 부분	0.415	64	0.0120	0.452	3.2
	4 반도체 원료규소(석영 도가니)	0.535	47	0.0131	0.522	4.6
	5 반도체 원료규소(석영 도가니)*	0.505	40	0.0145	0.717	5.1
	6 반도체 원료규소(흑연 도가니)	0.525	55	0.0185	0.641	8.0
	7 반도체 원료규소(흑연 도가니에 CaCl ₂ Coating)	0.510	64	0.0220	0.674	6.3
	8 태양전지급 원료규소(석영도가니)	0.485	53	0.0130	0.506	4.2
	9 태양전지급 원료규소(흑연도가니)	0.500	74	0.0210	0.559	5.8
	10 Off-Grade 원료규소(석영도가니)	0.480	57	0.0181	0.661	5.2
	11 Off-Grade 원료규소(석영도가니)*	0.535	51	0.0187	0.685	4.9
	12 Off-Grade 원료규소(흑연도가니)	0.485	63	0.0150	0.495	4.2

(*: Grain boundary passivation 처리 태양전지)

는것 역시 다결정입계와 연관이 있을 것으로 추측되나 보다 정확한 것은 결정입계에 대한 보다 깊은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

표2는 각각의 원료 규소로부터 제조된 다결정 규소박판의 태양전지 효율을 종합적으로 나타낸 것이다. 흑연도가니로 부터 제조된 다결정 규소박판을 사용하여 제조한 태양 전지의 효율이 4.2-8.0%, 석영도가니로 부터 제조된 다결정 규소박판을 사용하여 제조한 태양전지도 4.6-5.2% 정도의 효율을 나타내었다. 이와같은 효율결과는 NAA 분석 결과와 결정구조, 결정입자 크기 등으로 부터 예측한 내용과 어느정도 일치되고 있음을 보여주고 있다.¹⁾ 즉 각각의 원료물질이나 사용 도가니 종류에 따른 혼입 금속불순물 농도가 서로간에 큰 차이가 없이 허용치 이하로 존재하였으며 결정형태 또한 대체로 양호하여 태양전지로 제조했을 경우에도 큰 차이가 나지 않는 것으로 생각된다. 한편, 위에서 특별히 8.0% 정도의 높은 효율을 나타낸 한 경우도 다결정 박판의 모든 물성면에서는 별 차이가 없었는데, 이는 태양전지 제조공정이 최적화되지 못한 것에 기인한다고 생각된다. 그럼에도 불구하고 Wacker사의 다결정 규소박판을 사용하여 제조한 태양전지는 대체로 효율면에서 본 casting법에 의해 제조된 다결정 규소박판의 태양 전지효율에 비해 다소 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

이상의 다결정 규소 태양전지를 단결정 규소 태양전지와 비교해 보면 전압은 거의 차이가 없으나 전류의 열세로 인하여 효율 8.0%의 한 경우를 제외하고는 단결정 규소 태양전지의 효율 6.9%에 비해 20-30% 정도 떨어지는 것을 볼 수 있다. 단결정 규소박판과는 달리 다결정 규소박판에는 결정입계가 존재하는 광여기된 전자들 중 일부가 결정 입계에서 재결합에 의해 소멸되어 전류가 감소된다고 생각되며, 단결정 규소박판에 비해서 표면 가공도 뒤떨어져 접촉저항 등의 증가에 의해 효율이 떨어진것으로 생각된다.

이상의 결과를 요약하면, p형 실리콘 기판에 인(phosphorus)를 확산시켜 n⁺p형 태양전지를 제조한 뒤, 각각의 규소박판에 따른 I-V 특성, 충실도, 효율 등을 비교하면, 단결정 규소박판을 사용한 경우가 6.9% 정도이고, 본 실험에서 제조된 다결정 규소박판의 태양전지가 4.2-8.0%로서 단결정 규소 태양전지 효율의 70-80% 정도를 나타냈다. Wacker 사의 다결정 실리콘의 경우에는 3-4% 정도로서 단결정 규소 태양전지의 60%의 효율을 나타내었다. 상업적으로 제조된 단결정 태양전지의 효율이 12-15% 정

도인 점을 감안하여 본 연구에서 제조된 태양전지의 효율도 10% 정도는 가능할 것으로 생각된다. 이것은 표면가공, texturing etching의 보완, 뒷면에 산화막을 제조하는 공정의 추가, 앞 뒷면에 부착된 전극 두께의 증가, 표면 반사방지막 형성등에 의해 가능할 것이다. 결론적으로 본 실험에서 제조된 다결정 규소박판의 물성은 Wacker사에서 상업적으로 제조한 다결정 규소박판에 비해 모든 물성면에서 결코 뒤떨어지지 않는 것으로 판명되었다.

IV. 결 론

Casting 법으로 제조된 다결정 규소박판을 태양전지에 이용하기 위하여 태양전지 제조 공정기술을 개발하고 시제품을 제작하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) POCl₃와 O₂의 유량을 각각 10cc/min, 45cc/min으로 유지시킨 후 950°C에서 10분간 확산시킨 결과 단결정 규소박판의 경우 접합깊이 0.4-0.6μm, 표면농도 10¹⁹ atoms/cm³, 면저항 20-30Ω/□였고, 다결정 규소박판의 경우에는 접합깊이 0.5μm이하, 표면농도 10²⁰atoms/cm³, 면저항은 40-50Ω/□로써 태양전지 제조에 적합한 n⁺p 접합을 얻을 수 있었다.

(2) 다결정 규소 태양전지의 접합 공정시에는 POCl₃을 통한 인 확산 전에 dry O₂를 흘려 산화막을 형성하는 일종의 결정입계 패시베이션 공정이 필요하였다.

(3) n⁺p형 단결정 규소 태양전지의 효율은 6.9% 정도를 나타내었다.

(4) Casting법으로 제조된 박판들을 이용한 태양전지의 효율은 4.2-8.0% 정도로서 단결정 규소 태양전지의 70-80% 수준을 나타내었으며, Wacker사 다결정 규소박판의 3.2-3.6% 정도의 효율에 비해 우수한 결과를 나타내었다. 따라서 태양전지 제조공정 중 일부를 보완하면 효율10% 이상의 고효율 다결정 태양전지 제조가 가능할 것으로 판단된다.

參 考 文 獻

- [1] M.A. Green, et al.: *IEEE Elect. Device Lett.*, EDL-7, no. 10, 58c, 1986.
- [2] A.M. Barnett, et al.: *Proc. 18th IEEE PVSC*, 1094, 1985.
- [3] D.L. Meier, et al.: *Proc. 19th IEEE PVSC*, 738, 1987.
- [4] T. Mathsuyama, et al.: *Proc. 19th IEEE PVSC*, 738, 1987.

- [5] K. Noguchi, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, 39, 1982.
- [6] J.H. Wohlgemuth, et al.: *Technical Digest of Int'l PVSEC-3*, 93 1987.
- [7] P.S. Ravinshanka.: *J. Crystal Growth*, 94,62 1989.
- [8] T. Saito, et al.: *Technical Digest of Int'L PVSEC-1*, 801, 1985.
- [9] M. Fujisaki, et al.: *Technical Digest of Int'l PVSEC-1*, 803, 1985.
- [10] 구경완, 홍봉식: "P형 실리콘에 인의 선택확산에 관한 연구" 충남대학교 공업교육연구소 논문집 vol. 8, No. 3 (1985).
- [11] T.H. DiStefano and J.J. Cuomo, : *Appl. Phys. Lett.* 30,7 1977.
- [12] 문상진 외, Casting법에 의한 고순도 다결정 규소박판 제조에 관한 연구, 한국화학연구소 연구보고서, N-0152 (1990).

著 者 紹 介

丘 庚 完 (正會員) 第23卷 第2號 參照

현재 충청전문대학 전자과 교수

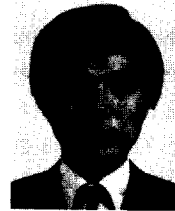


BBO) 등임.

●

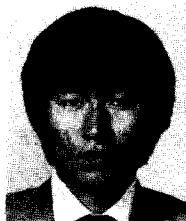
蘇 源 郁 (正會員)

1983年 전남대학교 화공과 졸업 (학사). 1985年 전남대학교 화공과 졸업 (석사). 1985年~현재 화학연구소 근무중. 주관심분야는 태양전지용 다결정 규소박판 제조, 광학용 다결정 육성 (KTP,



金 希 永 (正會員)

1977年 서울대학교 화공과 (학사)
1987年 한국과학기술원 화공과 (박사), 1979年~1983年 대우조선 (주) 과장 1987年~현재 한국화학연구소 선임연구원. 주관심분야는 반도체용 다결정 규소 제조, 태양전지용 다결정 규소박판 제조, 광학용 단결정 육성 (KTP, BBO) 등임.



●

文 相 珍 (正會員)

1979年 서울대학교 화공과 (학사)
1988年 한국과학기술원 화공과 (박사). 1981年~1984年 (주) 대우엔지니어링 과장대리. 1988年~현재 한국화학연구소 선임연구원. 주관심분야는 태양전지용 다결정 규소박판제조, 광학용 단결정 육성 (KTP, BBO), 초매 관련분야 등임

●

洪 鳳 植 (正會員) 第23卷 第2號 參照

현재 충남대학교 전자공학과 교수 및 산업대학원 원장