

# POCl<sub>3</sub>를 사용한 pn접합 소자에 관한 연구

오데레사\*

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2010년 5월 31일 받음, 2010년 8월 5일 수정, 2010년 9월 13일 확정)

실리콘 태양전지의 pn 접합 계면특성을 조사하기 위해서 p형 실리콘 기판 위에 전기로를 이용한 POCl<sub>3</sub> 공정을 통하여 n형의 불순물을 주입하여 pn 접합을 만들었다. n형 불순물의 확산되어 들어가는 공정시간이 길고 공정온도가 높을수록 면저항은 줄어 들었다. n형 불순물의 주입이 많아질수록 pn 접합 계면에서의 전자친화도가 줄어들면서 면저항은 감소되었다. 면저항이 줄어든 이유는 pn 접합계면에서 전자홀쌍이 생성되면서 이동길이가 길어지고 재결합률이 감소하였기 때문이다. n형의 불순물 확산공정시간이 긴 태양전지 셀에서 F.F. 계수가 높게 나타났으며, 효율도 높게 나타났다.

주제어 : 확산, pn 접합, 전자친화도, 전위장벽, 효율, 태양전지

## I. 서 론

최근 지구환경문제와 화석에너지 고갈, 원자력발전의 폐기물처리 및 신규발전소 건설에 따른 위치선정 등의 문제로 인하여 신·재생에너지에 대한 관심이 많아지면서 고조되고 있으며, 그 중에서도 무공해·무진장의 에너지원인 태양광발전에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다 [1-2]. 태양전지에는 크게 실리콘 태양전지, 박막형 태양전지, 염료형 태양전지, 화합물 박막전지, 유기물 박막전지가 있으며, 현재 결정질 실리콘 태양전지의 사용이 가장 많이 이용되고 있다 [3-5]. 단결정 실리콘 태양전지는 다결정 실리콘 태양전지로 발전하였고, 향후에는 효율이 높으면서도 가격 면에서도 경쟁력이 있는 박막형 태양전지로 발전해나갈 것이다 [6-7]. 결정질 실리콘 태양전지에서 사용되는 박막은 광 여기된 전류를 수집하기 위한 그리드 전극 박막이나 표면 보호막이나 반사방지막을 형성하기 위한 절연막 등에서 크게 구분 할 수 있다 [8-10]. 박막 태양전지의 경우에는 Si 박막이나 화합물 반도체박막 등의 증착이 추가로 필요하게 된다. 태양전지로 동작하기 위한 빛과 물질과의 상호작용에는, “흡수”, “반사”, “굴절”, “편광”, “산란” 등, 여러 가지 현상을 볼 수 있지만, 이것들을 일으키는 여러 가지 과정은 물질 내에 존재하는 캐리어와 전자파와의 에너지 상호작용이라 생각할 수 있다. 태양전지와 에너지상호작용이 일어나고 전기에너지로 활용되는 태양

복사에너지는 가시광선과 적외선 영역이며, 반도체가 빛을 받으면 자유전자나 정공이 발생하면서 광전효과가 일어난다. 전자와 정공이 분리되면서 하전캐리어의 분극이 일어나기 때문에, 반도체의 양측에는 전위차가 생기고, 이 현상을 광기전력효과(photo-voltaic effect)라 부른다. 태양전지에 사용되는 반도체 박막은 열적 성장이나 물리적 증착, 혹은 화학반응에 의해 증착되는 금속, 반도체, 절연체의 박막으로써, 가장 기본이 되는 것은 pn 접합으로 형성된 서로 다른 특성의 반도체 층이다. 서로 다른 특성의 물질이 접해있는 상태가 바로 태양전지 발생의 근원이 된다. 이로부터 발생한 전자는 금속접합을 통하여 외부로 이동하게 되는데 금속/반도체 접합면은 재결합과 열에너지에 의한 손실이 발생하는 부분으로 태양전지의 효율을 감소시키는 원인이 되는 부분이기도 하다. 태양전지에 필요한 4가지 동작으로 광학적 정합, 캐리어생성, 생성캐리어 분극, 캐리어수집이 있는데, 이 과정에서 반사손실, 재결합 손실, 열 발생에 의한 손실이 발생하기 마련인데 이러한 실리콘의 손실성분에 의해서 효율이 56% 정도 떨어지게 된다 [11-12]. 그래서 실리콘 태양전지와 관련되어 이루어지는 연구의 대부분은 효율을 향상시키기 위해서 손실성분을 줄이는 기술과 새로운 물질 개발로 이루어져 있다. 반사손실을 줄이기 위한 방법으로는 여러 가지 방법이 있는데 일반적으로 KOH, NaOH, HNO<sub>3</sub>의 산화물과 IPA의 혼합물을 이용한 에칭 용액 내에서 표면을 식각하는 방법을 사용한다 [13].

\* [전자우편] teresa@cju.ac.kr

손실성분에 대한 조사는 각 공정에서 일어나는 박막의 계면특성에 대한 조사로부터 이루어지며, pn 접합에서 일어나는 접합면의 동작원리를 이해하는 것은 바로 손실을 줄이는 중요한 과정을 이해하는 것이다.

본 실험에서는 pn 접합공정과 셀 효율의 상관관계를 조사하기 위해서 여러 가지 조건에서의 pn 접합공정을 실시하여 면저항을 측정하고 태양전지 셀을 만들어 효율을 측정하였다. 반도체 계면에서의 특성 변화를 살펴보았으며, 여러 가지 조건에서 효율에 미치는 영향을 조사하였다.

## II. 이론 및 실험방법

태양전지의 곡선 인자(Fill Factor)는 개방전압과 단락전류의 곱에 대한 출력의 비로 정의되며, 전류-전압 곡선에서 채울 수 있는 최대 직사각형의 면적에 해당한다. 곡선 인자는 최적 동작전류  $I_{max}$ 와 동작전압  $V_{max}$ 에 가까운 정도를 나타내며, 단락전류와 개방전압과 더불어 전지의 효율에 직접적인 영향을 미치는 중요한 파라미터이다. FF인자의 관계식은 다음과 같다.

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

Fig. 1은 태양전지의 특성을 나타내는 전압-전류 곡선과 FF 파라미터 사이의 상관성을 보여주는 그래프이다. Fig. 1(a)는 FF 계수가 큰 경우로서 I-V 곡선의 면적에 해당하는 부분이 큰 부분을 차지하여서 효율이 증가하는 경

향을 보여준다. 그러나 Fig. 1(b)의 경우는 FF계수가 상대적으로 작게 됨으로써 효율이 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 실리콘 태양전지 셀을 만들기 위한 공정순서도를 보여준다. 태양전지의 p-n 접합은  $POCl_3$  프리커서와 산호의 혼합기체를 사용한 전기로에서 이루어졌다. 기체 라인에서 응축을 방지하기위해서 기체라인은 항상  $25^\circ C$ 를 유지하였으며,  $POCl_3$  프리커서는  $N_2$  기체를 사용한 버블 시스템을 이용하였다.  $0.5 \sim 1.7 \Omega \cdot cm$ 의 저항을 갖는 p-type(100) Si 기판은 유기클리닝을 실시하였으며, 확산공정은  $830^\circ C$ 와  $850^\circ C$ 에서 12분간 증착이 이루어졌으며, 열처리 온도는 역시 각각  $830^\circ C$ 와  $850^\circ C$ 에서 실시하였다. 셀공정은  $850^\circ C$ 에서 증착과 확산공정이 이루어진 박막에 대하여 실시하였다. 광흡수를 높게 하기 위해서 표면을 거칠게 texturing하기 위해서 KOH, IPA, DI water를 혼합한 용액에서 30분간 표면을 에칭하였으며, 앞면과 뒷면의 전극은 각각 Ag, Al을 각각 사용하였다. 확산공정 후 셀의 표면저항은 4-point 프로브를 이용하여 측정하였으며, 셀의 효율은 솔라시뮬레이터 LAB50 (Photovoltaic power meter,

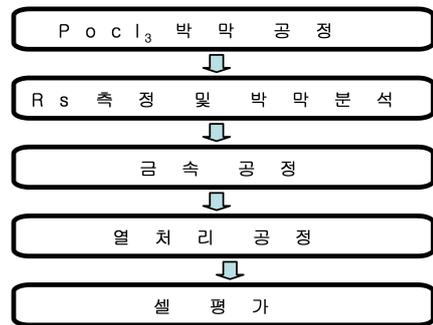


Figure 2. Process flow chart of silicon solar cell.

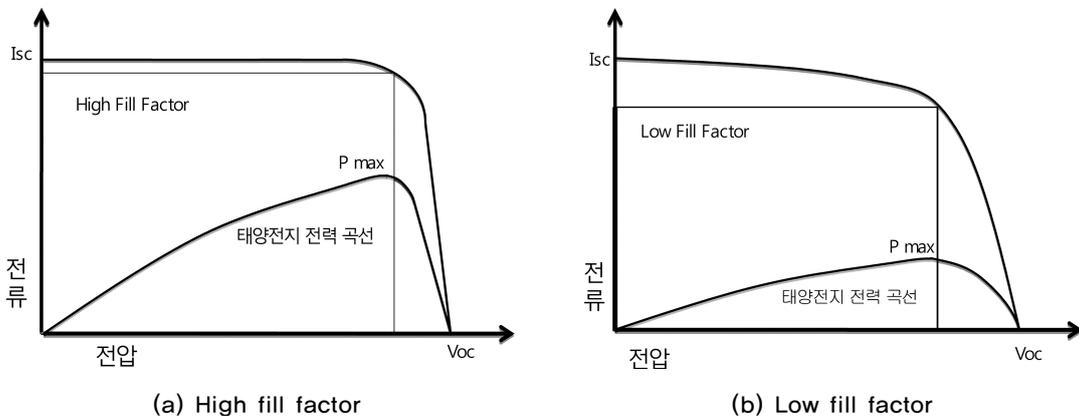


Figure 1. Current and Voltage characteristic of Solar cell and power curve.

Polaronix K201)를 이용하였다. 확산공정 후의 표면저항과 셀 효율의 관계를 조사하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 3은 열처리시간에 따른 면저항을 850°C와 830°C에서 실시한 결과를 보여준다. p형의 실리콘 기판위에 n형의 불순물을 주입하기 위한 POCl<sub>3</sub> 기체의 증착공정은 12분 동안 이루어졌으며, n형의 불순물이 p형 실리콘 안으로 주입되어 들어가는 시간은 각각 다르게 하였다.



POCl<sub>3</sub>용액의 운반은 N<sub>2</sub>를 이용하고 소량의 O<sub>2</sub>를 주입하여 Si표면에 산화막을 형성한 다음, 산화막 내에 분포하는 불순물을 열처리 공정을 이용하여 확산시켰다.

POCl<sub>3</sub>용액 중의 P원자가 확산해 들어가는 과정은 식 (2)와 (3)에서 보여준다. POCl<sub>3</sub>용액이 산소와 결합하고 Cl 원자가 떨어져 나간다. 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합은 다시 실리콘기판과 반응하여 산화막과 P를 생성하고 생성된 P는 열처리 공정에 의해서 반도체 기판 안으로 확산해 들어가게 되면 pn 접합이 완성된다.

Fig. 3을 분석해 보면, 확산 공정시간(drive in time)이

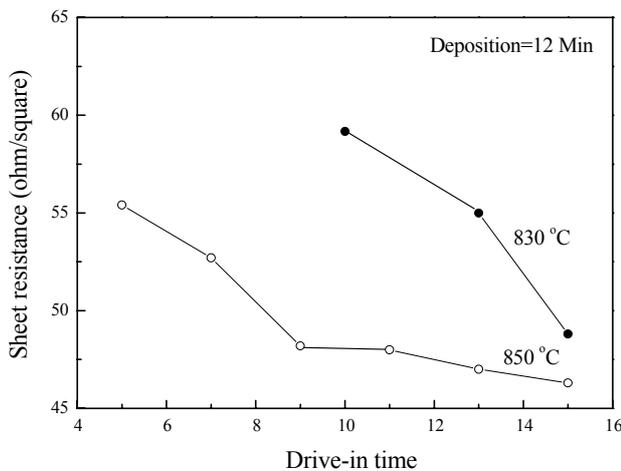


Figure 3. Sheet resistance at pn junction in accordance with the increasing of the diffusion times.

길수록 면저항은 줄어들었으며, 확산공정 온도가 높을수록 면저항은 줄어들고 있다. 확산 공정 온도가 높고 확산공정 시간이 길수록 p형 실리콘 기판 안으로 확산되어 주입되는 n형 불순물이 많아지기 때문에 접합의 깊이가 깊어지고 넓어지기 때문이라고 볼 수 있으며, EHP (electron holl pair)의 발생과 더불어 life time이 길어져 재결합의 기회를 줄임으로 인하여 면저항은 줄어든다고 볼 수 있다 [8-10].

Fig. 4는 n형 불순물 증착 후, 15분 동안 이루어진 확산 공정 동안, 확산공정온도에 따른 면저항을 나타낸다. 확산 공정 온도가 높을수록 면저항은 줄어들고 있는데 높은 온도에서 n형 불순물이 p형 반도체 안으로 넓고 깊게 확산되어가고 있기 때문이다. 주입된 n형 불순물은 이온화된 전자들과 일부 자유전자로 동작하면서 pn 접합 계면에서 공핍층도 구성하게 되며, 이로써 태양전지의 기본 동작을 구성하는 성분이 완성되게 된다. pn 접합만을 이용한 태양전지 셀은 효율이 매우 낮기 때문에 표면 Texturing 방법을 사용하여 태양전지 셀을 만들고 효율을 측정하였다. Texturing은 일반적으로 사용되어지는 KOH 에칭 용액을 만들어서 30분간 표면을 에칭하고 앞면과 뒷면에 전극을 입혀 솔라시뮬레이터로 효율을 측정하였다 [13].

Fig. 5는 850°C에서 제작된 샘플의 확산공정시간에 따른 I-V 특성결과를 보여준다.

확산공정시간(drive in time)이 5분인 셀에서는 26.65%의 Fill factor (F.F.)와 16.461 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 얻었지만 확산공정시간이 7분인 셀에서는 33.5%의 F.F와

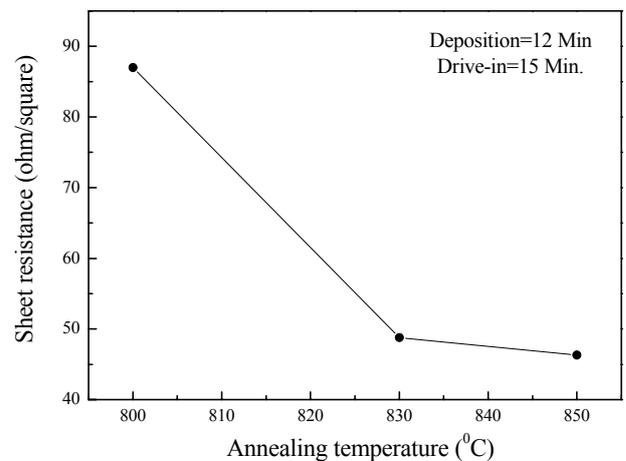


Figure 4. Sheet resistance at pn junction in accordance with the increasing of the annealing temperatures.

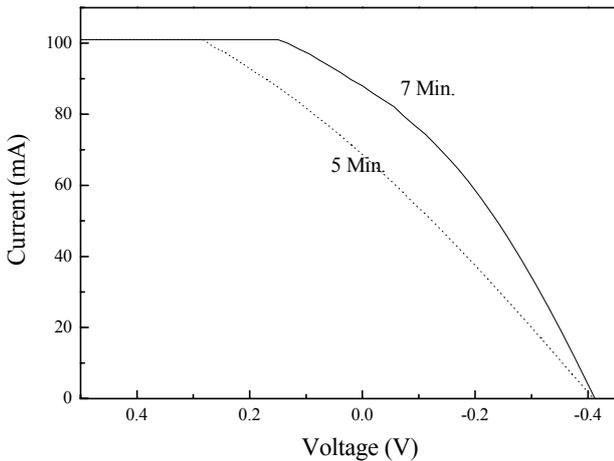


Figure 5. Current characteristic with increasing the voltage at solar cell with various drive in times.

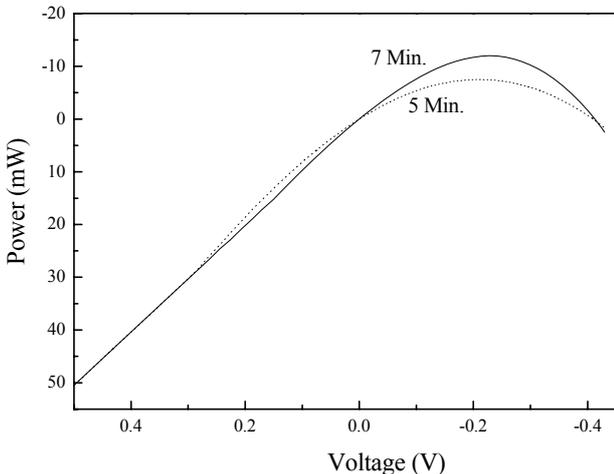


Figure 6. Power in accordance with the increasing the voltage at solar cell with the drive in time 5 and 7 minutes.

20.725 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내었다. 확산공정시간이 긴 셀에서는 n형 불순물의 확산이 더 많이 이루어져서 면저항이 낮아짐에 따라 pn 접합 계면에서의 전자와 홀쌍(EHP:electron hall pair)이 많이 만들어졌다고 할 수 있다. 또한 전류밀도의 증가와 F.F. 계수의 증가로 이어져 효율이 증가되었기 때문이다.

Fig. 6은 850°C에서 제작된 샘플의 확산공정시간에 따른 전력을 보여준다. 확산공정시간(drive in time)이 7분인 셀에서의 최대전력이 더 높게 측정이 되었다. 그리고 확산공정시간(drive in time)이 5분인 셀의 효율은 1.8%이었으며, 확산공정시간(drive in time)이 7분인 셀의 효율은

2.87%이었다. Fig. 3에서 확인 되었듯이 F.F. 값이 높은 곳에서 최대전력도 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 확산공정시간이 달라짐에 따른 효율의 변화는 pn 접합계면의 특성에 따른 차이에 의해서 나타나는 효과로서 pn 접합에서 일어나는 접촉의 특성에 대하여 분석할 수 있다.

#### IV. 결 론

실리콘 태양전지의 pn 접합 특성을 연구하기 위해서 POCl<sub>3</sub>와 산소를 혼합한 개스를 사용하여 퍼니스를 이용하여 확산공정을 실시하였다. p형의 실리콘 기판위에 n형의 불순물을 주입하는 열처리 온도가 높고 확산공정시간이 길수록 면저항은 낮아졌으며, 확산공정시간이 길수록 태양전지 셀의 효율은 증가하였다. n형의 불순물이 많을수록 p형 실리콘 기판과의 접합면에서 전자친화도가 줄어들면서 금속접합 계면에서의 전기적인 장벽의 높이가 낮아지고 EHP 쌍이 많이 생김에 따라서 효율이 증가되었다. 태양전지의 셀 효율을 개선시키기 위해서는 접촉전위와 재결합에 의한 손실성분에 대한 연구가 더 필요하며, 이후의 연구과제로 남아있다.

#### 감사의 글

본 논문은 2010학년도 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구추가과제)에 의해 연구되었음.

#### 참고문헌

- [1] Y. Michael, Levy and Christiana Hongserg. IEEE, transactions on Electron Devices **55**, 706-711 (2008).
- [2] L. D. Yu, S. Lei, Z. S. Dong, W. Yi, L. X. Yan, and H. R. Qi, Chin. Phys. Soc. **16**, 240-245 (2007).
- [3] C. Li, G. Fang, Y. Ren, Q. Fu, and X. Zhao, J. Nanoscience and Nanotechnology **6**, 1467-1473 (2006).
- [4] B. Postels, A. Kasprzak, T. Buerger, A. Bakin, E. Schlenker, H. H. Wehmann, and A. Waag, J.

- Korean Phys. Soc. **53**, 115-118 (2008).
- [5] A. Bolonkin, IEEE, Transactions on Aerospace and Electronic Systems **44**, 1538-1542, (2008).
- [6] 정성훈, 윤재호, 안세진, 윤경훈, 김동환, 한국신재생에너지학회 438-440, (2008)
- [7] 윤재호, 송진섭, 김기환, 김민식, 안병태, 윤경훈, 한국신재생에너지학회 149-151, (2006)
- [8] H. Jin, S. K. Oh, H. J. Kang, and J. C. Lee, J. Korean Phys. Soc. **51**, 1042-1045 (2007).
- [9] J. Kim, J. Korean Phys. Soc. **50**, 1168-1171 (2007).
- [10] C. Ormaghi, M. Stoger, G. Beaucarne, J. Poortmans, and P. Schattschneider, IEE Proc-Circuits Devices Syst. **150**, 287-291 (2003)
- [11] M. S. Jeon, S. Yoshiba, and K. Kamisako, J. Korean Phys. Soc. **54**, 194-199 (2009).
- [12] S. Strehlke, S. Bastide, J. Guillet, and C. Levy-Clement, Mater. Sci. Eng. **81**, B69-70 (2000)
- [13] H. Y. Park, J. S. Lee, H. J. Lim, and D. H. Kim, J. Korean Phys. Soc. **55**, 1767-1771 (2009).

## Study on the pn Junction Device Using the $\text{POCl}_3$ Precursor

Teresa Oh\*

*School of Electronic and Information Engineering, Cheongj University, Cheongju 360-764*

(Received May 31, 2010, Revised August 5, 2010, Accepted September 13, 2010)

The pn junction for solar cell was prepared on p-type Si wafer by the furnace using the  $\text{POCl}_3$  and oxygen mixed precursor to research the characteristic of interface at pn junction. The sheet resistance was decreased in accordance with the increasing the diffusion process time for n-type doping on p-type Si wafer. The electron affinity at the interface in the pn junction was decreased with increasing the amount of n-type doping and the sheet resistance also decreased. Consequently, the drift current due to the generation of EHP increased because of low potential barrier. The efficiency and fill factor were increased at the solar cell with increasing the diffusion process time.

Keywords : Diffusion, pn junction, Electron affinity, Potential barrier, Efficiency, Solar cell

\* [E-mail] [teresa@cju.ac.kr](mailto:teresa@cju.ac.kr)