

Effect of oxygen concentration and oxygen precipitation of the single crystalline wafer on solar cell efficiency

Song Hee Lee, Sungtae Kim, Byoung Jin Oh, Yongrae Cho, Sungsun Baek and Youngjin Yook[†]

Woongjin Energy Co., Ltd., Daejeon 305-509, Korea

(Received November 13, 2014)

(Revised November 27, 2014)

(Accepted December 5, 2014)

Abstract Recent studies have shown methods of improving solar cell efficiency. Especially on single crystalline silicon wafer which is high-efficiency solar cell material that has been widely studied. Interstitial oxygen (Oi) is the main impurity in the Czochralski (Cz) growing method, and excess of this can form precipitates during cell fabrication. We have demonstrated the effect of Oi impurity and oxygen precipitation concentration of the wafer on Cz-silicon solar cell efficiency. The result showed a decrease in cell efficiency as Oi and oxygen precipitation increase. Moreover, we have found that the critical point of [Oi] to bring higher cell efficiency is at 14.5 ppma in non-existent Bulk Micro Defect (BMD).

Key words Solar cells, Efficiency, Czochralski silicon, Oxygen precipitation, BMD

단결정 실리콘에서 산소농도에 따른 산소석출결함 변화와 태양전지 효율에 미치는 영향

이송희, 김성태, 오병진, 조용래, 백성선, 육영진[†]

웅진에너지(주), 대전, 305-509

(2014년 11월 13일 접수)

(2014년 11월 27일 심사완료)

(2014년 12월 5일 게재확정)

요약 최근 태양전지의 효율을 증가시키기 위한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 특히 단결정 실리콘 웨이퍼의 경우 높은 효율을 낼 수 있는 소재로써 고효율 태양전지연구에 많이 이용되고 있다. 본 연구에서는 단결정으로 Czochralski(Cz)-Si 성장 시 산소농도를 다르게 하여 산소석출결함의 변화와 그에 따른 셀효율과의 관계를 비교하였다. 산소불순물은 Cz법으로 성장시킨 실리콘의 주된 불순물이다. 산소불순물 존재 시 태양전지 공정에서 산소석출결함이 생성되며 발생한 산소석출결함은 셀효율에 악영향을 미치게 된다. 그러므로 고효율 태양전지를 위한 웨이퍼를 생산하기 위한 산소석출결함 밀도와 셀효율의 상관성을 연구하였다. 또한 산소농도에 따른 산소석출결함을 분석하여 산소석출결함이 발생되지 않는 잉곳 내 산소농도 범위를 연구하여 14.5 ppma 이하에서 Bulk Micro Defect(BMD)가 발생하지 않음을 확인하였다.

1. 서론

최근 전세계적으로 다양한 형태의 태양전지(Solar cell) 기술이 발전하고 있음에도 불구하고, 여전히 결정질 실리콘 태양전지는 태양광시장에서 가장 큰 부분을 차지하고 있으며[1], 특히 단결정 실리콘 태양전지는 다결정 실리콘 태양전지에 비해 높은 셀(cell)효율로 그 시장구

모가 점점 확대되고 있다.

산소는 단결정 실리콘 성장법인 Cz(Czochralski) 법으로 성장시킨 실리콘의 주된 불순물로 Quartz 도가니로부터 발생된다. 산소불순물은 실리콘 결정 내에 Interstitial 자리에서 실리콘원자 두 개와 공유결합을 이루고 있으며, 산소불순물의 농도가 일정치 이상이 되면 잉곳 성장과정이나 태양전지 공정에서 산소석출결함을 생성한다[2-4]. 일반적으로 산소석출결함은 양전하와 재결합하여 P형실리콘에서 lifetime을 감소시켜 셀효율에도 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다[5]. 그러나 산소석출결함과 셀효율의 상관성을 양산 공정 스케일에서 더욱 명확하게 밝

[†]Corresponding author

Tel: +82-42-939-8071, +82-10-2227-9000

Fax: +82-42-939-8090

E-mail: yjyook@woongjinenergy.com

힐 필요가 있으며, 산소석출결합이 발생하는 산소농도의 critical point를 찾을 필요성이 있다.

본 연구에서는, 산소석출결합과 셀효율의 상관 관계에 대한 이해를 위하여, 산소석출 결함의 농도가 다른 두 개의 잉곳을 양산라인에서 태양전지 제작을 수행하여 셀 효율을 비교해 보았다. 또한 다양한 산소농도에서 산소 석출결합을 발생시켜 산소적출결합이 발생하지 않는 산소 농도지점을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정성장

상용화되어 사용되고 있는 Cz-Si 결정성장로를 이용하여 210 mm 직경의 Boron 도핑 된 P형 실리콘 단결정을 [100] 방향으로 성장시켰다. 두 개의 잉곳성장 방법을 달리하여 Oi(Interstitial oxygen) 농도를 다르게 성장시켰다. Oi 농도가 높은 High[Oi] 잉곳의 초기 산소농도는 20 ppma 이하이며, 잉곳 전반의 산소농도는 15~20 ppma이다. Oi 농도가 낮은 Low[Oi] 잉곳의 초기 산소농도는 15 ppma 이하이며, 잉곳 전반의 산소농도는 15~10 ppma이다. 산소농도는 FT-IR(QS1200, Nanometrics, USA)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 산소석출결합 측정

성장시킨 두 개의 잉곳을 숄더(Shoulder)위치에서부터 잉곳 길이 방향으로 각각 0, 1000, 2000 mm 세 부분에서 2 mm 두께의 웨이퍼를 슬라이싱(Slicing)하였고, 슬라이싱된 웨이퍼는 손상 층(Saw Damage)을 혼산(HF, HNO₃, CH₃COOH)을 이용하여 에칭(Etching)하였다.

에칭된 웨이퍼는 FT-IR을 이용하여 Oi 농도를 측정

한 후, 800°C에서 4시간, 1000°C, O₂ 분위기에서 16시간, 다시 800°C에서 4시간 열처리하였다. 열처리 후 Oi 농도를 측정하여 열처리 전 후 Oi 농도 값을 비교함으로써 ΔOi를 측정하고, Wright 에칭하여 광학현미경 관찰을 통하여 BMD(Bulk Micro Defects)를 측정하였다. BMD 측정 이미지는 이미지분석프로그램(Image J 1.41n, NIH, USA)을 사용하여 밀도를 분석하였다.

2.3. 태양전지 제작 및 효율측정

High [Oi], Low [Oi] 각각의 잉곳에서 세 개 블록(0~400, 800~1200, 1600~2000 mm)을 와이어쏘(wire saw)로 슬라이싱하여 190 μm 두께의 웨이퍼(wafer)를 제작하였으며, 양산라인에서 태양전지를 제작하였다. 태양전지 제조과정은 먼저 Wafer의 표면손상(saw damage)를 제거하고, 표면 반사율을 낮추기 위해 요철구조형성공정(texturization)을 거친 후, POCl₃를 이용하여 이미터(emitter)층을 형성한다. 이러한 공정을 거치면 PN접합이 형성되고, PN접합층 형성 중 생성된 PSG(Phospho-silicate glass)를 불산 용액에서 제거하고, PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)를 이용하여 SiN 반사반지막을 증착한다. 마지막으로 전후면 전극을 스크린 프린팅으로 형성하고, 레이저를 이용하여 가장자리 부분에 잔존하는 이미터층을 제거한다. 제작된 태양전지의 셀효율은 Berger사의 셀효율 측정장비를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소 농도 분석

Oi 농도를 다르게 하기 위하여 잉곳 성장방법을 달리한 두 개의 잉곳의 Oi 농도를 확인하기 위하여 FT-IR을

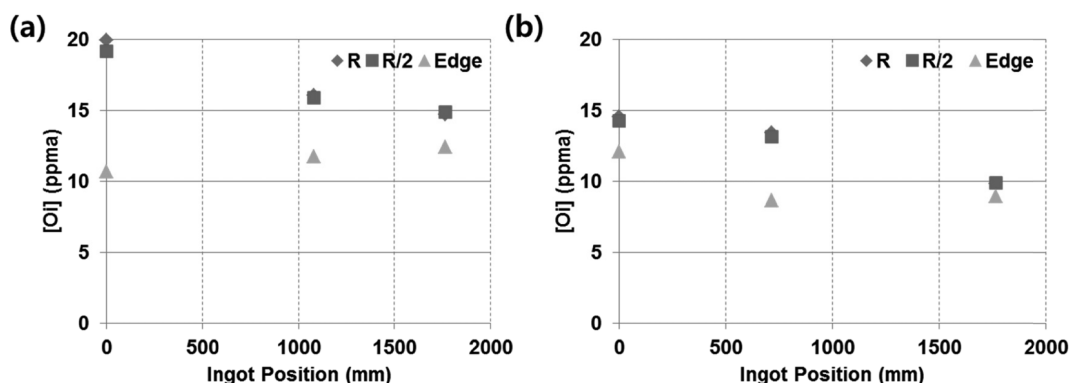
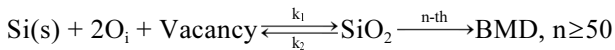


Fig. 1. The variation of the Oi concentration in (a) High [Oi] Ingots and (b) Low [Oi] Ingots. X-axis indicates [Oi] at each position of the ingot. (0 mm: beside shoulder, 1000 mm: the middle of the body, 2000 mm: beside tail position). R (filled diamonds), R/2 (filled squares) and Edge (filled triangles) indicate position of the wafer.

측정하였다(Fig. 1) 측정결과 High[O_i] 잉곳은 바디(Body) 초반(0 mm) 20 ppma에서 Tail 방향으로 갈수록 점점 감소하여 2000 mm에서 14.8 ppma를 나타냈다. 이러한 현상은 실리콘에 비해 높은 산소의 편석계수와 잉곳 성장에 따른 석영도가나와 실리콘 멜트(Melt) 간의 접촉 면적 변화에 기인한다[6]. 또한 웨이퍼 가장자리 부분은 중심부에 비하여 O_i 농도가 낮은 경향을 보이는데, 이는 잉곳 성장 시 성장된 단결정 고상 실리콘과 용융된 액상 실리콘 멜트(Melt)와의 계면형상에 기인한다. Low[O_i] 잉곳은 바디 초반의 O_i 농도가 14.3 ppma으로 High[O_i] 잉곳 초반 대비 5.7 ppma 감소한 값을 나타냈다. 바디중반과 후반 또한 High[O_i] 대비 낮은 농도를 나타냈고, High[O_i]와 같이 웨이퍼 가장자리에서 O_i 농도가 감소하는 경향을 나타냈다.

3.2. 산소석출결함 분석

산소석출물은 실리콘원자 한 개와 두 개의 산소원자가 결합하여 생성되며, Si 원자에 비해 큰 SiO₂의 부피로 인해 vacancy도 함께 참여한다[7-9].



산소의 핵 생성과정은 450~800°C의 온도에서 이뤄지고, 1000~1200°C에서는 성장이 촉진되는 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 Δ[O_i]는 열처리온도 조건에 따라 영향을 받는다. 성장된 결정에 대한 냉각 과정 도중 특정 온도에 체류하게 되면 실리콘 결정 내에 산소석출핵 생성이 영향을 받고, 태양전지공정 과정 중 열처리 온도조건에 따라 산소석출 거동은 크게 바뀔 수 있다.

Fig. 2는 O_i 농도를 측정한 웨이퍼를 800°C 4시간, 그리고 산소분위기하에 16시간, 800°C 4시간 열처리 후, 다시 O_i 농도를 측정하여 구한 Δ[O_i](열처리전[O_i]-열처리후[O_i])를 나타내었다. 실리콘 웨이퍼 내에 존재하는

과포화 된 산소가 열처리 시 산화물 형태로 석출되므로, 열처리한 웨이퍼의 산소농도는 초기 산소농도보다 낮아진다. 그러므로 Δ[O_i]는 열처리에 의해 생성된 산소석출물의 농도를 의미한다[10].

Δ[O_i]는 초기 [O_i] 농도에 비례하게 잉곳 바디 초반에서 Tail 방향으로 갈수록 감소하는 경향을 보였고, 바디 초반에서 Low[O_i] 잉곳에 비하여 High[O_i] 잉곳의 Δ[O_i] 값이 5.8 ppma 높게 나타났다. 바디 중반과 후반에서도 Low[O_i] 잉곳의 Δ[O_i] 값이 낮게 나타나는 경향을 보였다. 바그래프는 BMD 이미지 분석을 통해 측정한 BMD 밀도를 나타냈다. BMD는 산소석출물이 50개 이상 응집되어 형성된 마이크로미터 수준의 실리콘 결함을 말한다[7]. High[O_i] 잉곳의 바디 초반은 약 4000 ea/mm²의 높은 BMD 밀도를 나타냈으나 바디 중반, 후반으로 갈수록 감소하는 경향을 보였고, Low[O_i] 잉곳은 바디 초반 약 300 ea/mm², 중반 이후는 20 ea/mm² 이하로 High[O_i] 잉곳에 비해 현저히 낮은 BMD 밀도를 나타냈다. BMD 밀도는 Δ[O_i]와는 다르게 일정 [O_i] 이상에서 현저하게 높아지는 경향을 나타냈다.

바디초반의 High[O_i] 잉곳과 Low[O_i] 잉곳의 BMD 밀도의 차이를 Fig. 3에 나타내었다. 웨이퍼 내 BMD 밀도가 높은 부분은 Fig. 3(a)의 사진과 같이 혼탁해짐을 육안으로 확인 할 수 있으며 혼탁해진 부분을 현미경으로 관찰했을 때 BMD 밀도가 3500~4000 ea/mm² 수준으로 높게 나타난다. 반면 Fig. 3(b)의 Low[O_i] 잉곳의 웨이퍼는 혼탁한 부분을 육안으로 발견할 수 없었고, BMD 밀도가 130~400 ea/mm² 수준으로 High[O_i]에 비해 낮게 나타났다.

3.3. 태양전지 제작 및 효율측정

O_i 농도와 산소석출물 분석을 했던 세 개부분(바디중반, 중반, 후반)의 400 mm 블록으로 각각 웨이퍼를 제작하고, 태양전지 제작업체의 양산라인에서 태양전지를

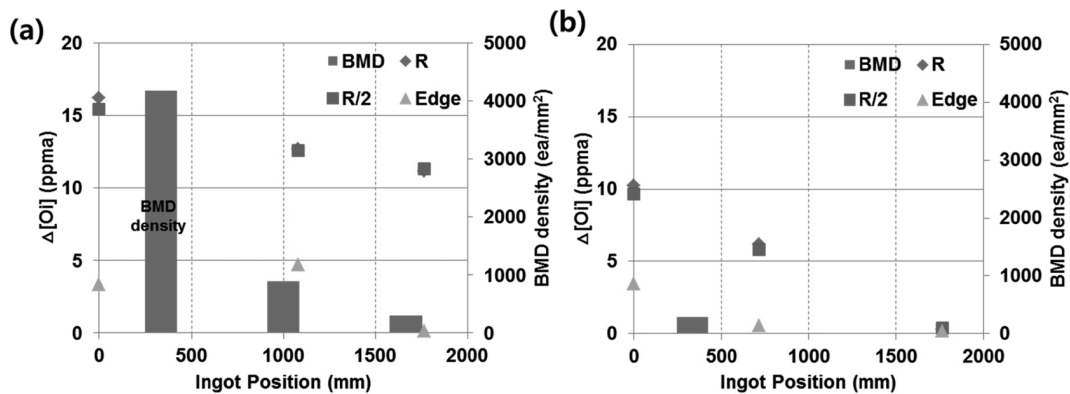


Fig. 2. Comparison of Δ[O_i] and BMD(bulk micro defects) density result in (a) High [O_i] (b) Low [O_i] ingot. Δ[O_i] (scatter plot) measured from before and after oxidation. BMD (bar graphs) is obtained from image analysis of oxidized wafer after Wright etching.

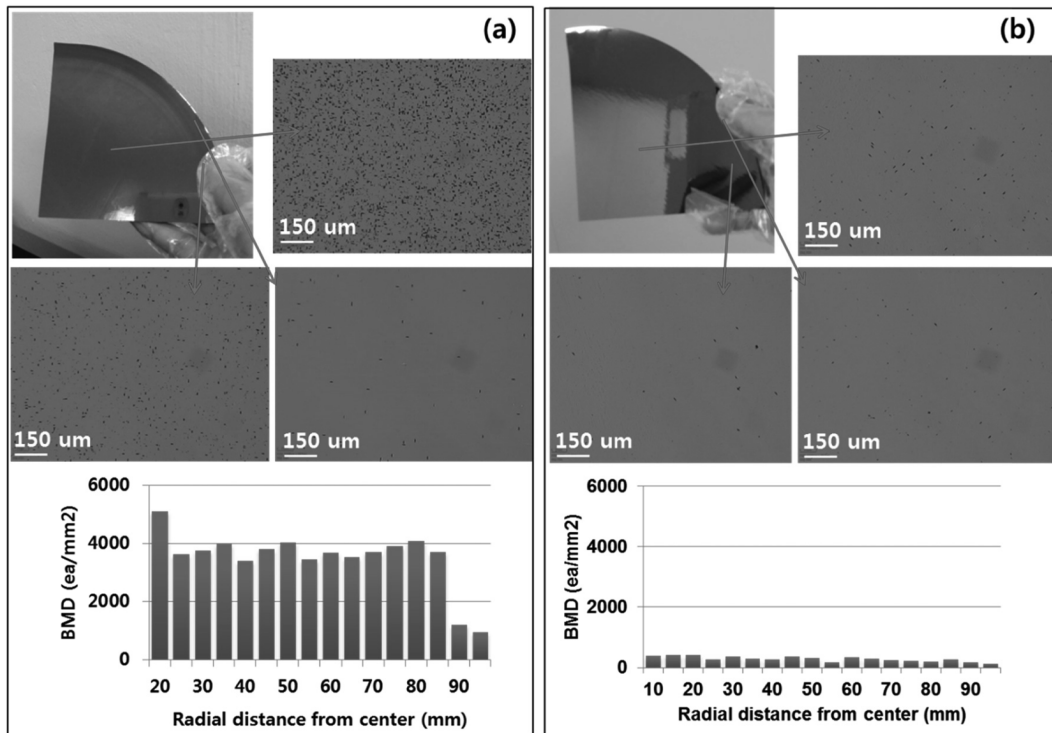


Fig. 3. Comparison of optical images and optical micrographs of BMD (bulk micro defects) density in silicon from 0 mm ingot position (beside shoulder) results of (a) High [Oi] (b) Low [Oi] ingot. Bar graphs is obtained from image analysis.

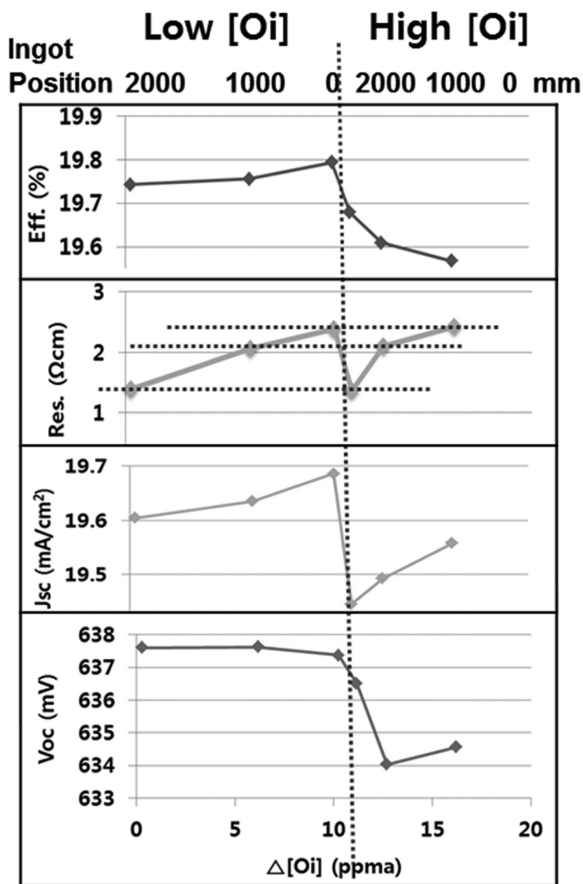


Fig. 4. Characteristic parameters of the solar cells from the Low[Oi] and High[Oi] ingot.

제작하였다. Fig. 4는 $\Delta[Oi]$ 에 따른 태양전지의 특성을 나타낸다. $\Delta[Oi]$ 값이 증가할수록 셀효율이 감소됨을 확인할 수 있으며, Low[Oi] 잉곳이 전반적으로 High[Oi] 잉곳에 비하여 셀효율이 약 0.2% 높게 나타났고, 동일 저항간 비교했을 때에도 $\Delta[Oi]$ 의 값이 낮을수록 높은 셀효율을 나타냈다.

그래프의 상단에는 Low[Oi]와 High[Oi] 각각의 잉곳 내 위치가 나타나 있으며, 잉곳 내 위치에 따라서 Oi의 농도와 저항은 달라진다. 이는 실리콘 내 산소($k=1.2$)와 도판트(dopant)로 사용된 보론($k=0.8$)의 편석계수에 의한 현상이다. 앞서 설명했듯이(3-1) 산소는 실리콘에 비해 높은 편석계수와 잉곳 성장에 따른 석영도가니와 실리콘 멜트(Melt) 간의 접촉면적 변화에 의해 바디 후반(2000 mm)방향으로 갈수록 산소 농도가 감소하고, 이에 따라 산소석출물의 농도도 감소한다. 반면 저항은 실리콘보다 낮은 보론의 편석계수에 의해 바디 후반방향으로 갈수록 보론의 농도가 높아지고, 이에 따라 저항은 감소한다.

Low[Oi] 잉곳과 High[Oi] 잉곳은 각각 같은 양의 도판트를 사용했으므로 각 위치의 저항값은 서로 동일하게 나타난다. 따라서 두 샘플간 셀효율 차이에서 저항의 영향은 없는 것으로 판단된다. J_{sc} (단락전류)는 저항값에 의존하므로 바디후반으로 갈수록 저항이 증가함에 따라 J_{sc} 가 증가한다. 그러나 동일 저항간 Low[Oi]와 High[Oi] 잉곳을 비교했을 때 산소석출물 양이 많은 High[Oi] 잉

곳에서 Jsc가 감소하는 경향을 보인다. Voc(개방전압) 또한 산소석출물이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.

High[O_i]와 Low[O_i] 잉곳 간의 셀효율 차이는 바디 초반에서 두드러지게 나타나는데, 이는 BMD 농도가 바디 초반에서 크게 차이가 나는 것에서 기인하는 것으로 판단된다(Fig. 2). 이로부터 마이크로 이하의 산소석출물 보다는 마이크로크기의 산소석출물이 셀효율에 더 악영향을 미치는 것으로 여겨진다.

이러한 결과로 봤을 때 산소석출물은 양전하와 재결합하여 P형 실리콘에서 lifetime을 감소시키고[5, 11-13], 이에 따라 Jsc와 Voc가 감소하여 셀효율에 악영향을 주는 것으로 판단된다. 따라서 높은 효율의 태양전지를 제작하기 위해서는 낮은 [O_i]를 가진 잉곳의 웨이퍼를 사용하거나 잉곳성장과정 또는 셀 공정 중에서 산소석출물이 생기지 않도록 하는 노력이 필요할 것이다.

3.4. 초기 산소농도에 따른 Δ[O_i]와 BMD 변화

셀효율의 악영향을 미치는 산소석출물을 최소화하기 위해서는 산소농도가 낮은 웨이퍼를 사용하거나 셀공정의 온도를 낮추는 방법 등이 있으나, 양산라인에서는 기존의 사용하던 온도조건을 변경하는 데에 한계가 있다. 그러나 산소농도가 낮은 웨이퍼를 사용하면 기존의 온도조건을 변경하지 않아도 산소석출물의 영향을 최소화할 수 있다. 따라서 산소석출물이 발생하지 않는 초기산소농도조건을 찾기 위하여 초기 산소농도에 따른 Δ[O_i]와 BMD 변화를 연구하였다. Fig. 5에 초기산소농도에 따른 (a) Δ[O_i], (b) BMD를 나타냈다. 초기산소농도에 따른 Δ[O_i] 그래프는 “S”자형으로[14] 초기농도 15 ppma이하에서 급격하게 Δ[O_i]가 감소하는 경향을 보이고, 초기농도 11 ppma 이하에서는 Δ[O_i]가 0 ppma에 가깝게 나타났다. 반면 산소석출물이 50개 이상 응집되어 형성된 마이크로미터 수준의 실리콘 결함인 BMD는 초기산소농도

가 감소함에 따라 급격하게 BMD 값이 감소하는 경향을 보였고, 14.5 ppma 이하에서 0 ea/mm²에 가깝게 나타났다. 이러한 결과로 봤을 때, BMD는 초기 14.5 ppma의 웨이퍼를 사용했을 때 제어될 수 있으며 11 ppma 이하의 웨이퍼를 사용했을 때는 마이크로미터 이하의 산소석출물까지 제어할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 산화온도조건은 1000°C에서 16시간으로 오랜 시간 열처리를 하였기 때문에, 실제 셀 공정에 따라 다른 결과가 나타날 수도 있다.

4. 결 론

초기 산소농도를 다르게 한, 두 개 잉곳의 산소석출결함 농도를 분석하였고, 그에 따른 셀효율의 영향을 확인하고자 하였다. 연구결과, 동일 저항간 비교했을 때 산소석출결함이 많은 잉곳의 셀효율이 0.1~0.2%가량 하락함을 확인하였다. 이는 산소석출결함이 양전하와 재결합하여 P형 실리콘에서 lifetime을 감소시키고, 이에 따라 Jsc와 Voc가 감소하여 셀효율에 악영향을 주는 것으로 판단된다.

셀효율 저하를 유발하는 산소석출결함을 최소화하기 위하여 산소석출결함이 발생하지 않는 최적의 초기산소농도를 찾고자 하였고, 실험결과 11 ppma 이하에서 Δ[O_i], 14.5 ppma 이하에서 BMD를 제어할 수 있음을 확인하였다. 이러한 연구결과는 향후 고품질 웨이퍼 개발에 있어 산소농도 스펙에 대한 근거로 활용될 수 있을 것이며 고효율 태양전지 개발에도 기여하게 될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제 입니다(No. 20133010011760).

References

[1] C.M. Park, J.M. Cho, Y. Lee, J. Park, M. Ju, Y.J. Lee and J. Yi, “Technology trends and prospects of silicon solar cells”, Current Photovoltaic Research 1 (2013) 11.
 [2] R.C. Newman, “Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon”, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) R335.
 [3] W. Huber and M. Pagani, “The behavior of oxygen precipitates in silicon at high process temperature”, J. Electrochem Soc. 137 (1990) 3210.
 [4] B.M. Park, G.H. Seo and G. Kim, “Effect of a macro-

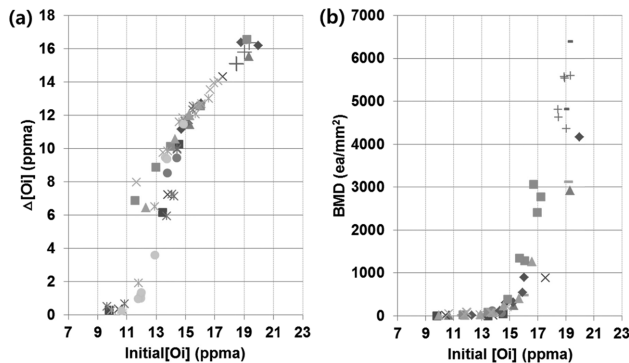


Fig. 5. The variation of the (a) Δ[O_i] and (b) BMD in the change of initial [O_i].

- scopic fluctuation in pulling rate on the formation of grown-in defects in Cz-Si single crystal”, Korean J. Crystallography 4 (2000) 200.
- [5] J.M. Hwang and D.K. Schroder, “Recombination properties of oxygen-precipitated silicon”, J. Appl. Phys. 59 (1986) 2476.
- [6] W. Lin, “Oxygen in Silicon”, F. Shimura Ed., Vol. 42 (Academic Press, San diego, 1994) p. 34.
- [7] S.H. Lee, “Multiscale modeling of point defect dynamics in a silicon crystal”, KAIST doctoral Thesis (2010).
- [8] P.E. Freeland, K.A. Jackson, C.W. Lowe and J.R. Patel, “Precipitation of oxygen in silicon”, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 31.
- [9] E. Martinez, J. Plans and F. Yndurain, “Atomic oxygen in silicon: the formation of the SiO-Si bond”, Phys. Rev. B 36 (1987) 8043.
- [10] B.Y. Lee, D.H. Hwang, H.D. Yoo and O.J. Kwon, “Study on oxygen precipitation behavior in Si wafers”, Korean J. Crystallography 1 (1999) 84.
- [11] L. Chen, X. Yu, P. Chen, P. Wang, X. Gu, J. Lu and D. Yang, “Effect of oxygen precipitation on the performance of Czochralski silicon solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 3148.
- [12] M. Miyagi, K. Wada, J. Osaka and N. Inoue, “Effect of oxide precipitates on minority-carrier lifetime in czochralski-grown silicon”, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 719.
- [13] M. Porrini and P. Tessariol, “Minority carrier lifetime of p-type silicon containing oxygen precipitates: influence of injection level and precipitate size/density”, Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater Adv. Technol. 73 (2000) 244.
- [14] L. Valek and J. Sik, “Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation: Chapter 3”, N. Kolesnikov and E. Borisenko, Ed. (InTech, 2012) p. 59.