

논문 2000-9-1-10

Recycled Si Wafer를 이용한 태양전지의 제작과 특성 연구

최성호, 정광진, 구경완, 조동율, 천희곤

A Study on the Fabrication of the Solar Cells
using the Recycled Silicon WafersSong-Ho Choi, Kwang-Jin Jeong, Kyoung-Wan Koo, Tong-Yul Cho
and Hui-Gon Chun

요 약

단결정 실리콘 웨이퍼를 사용한 태양전지 제조에 있어 가장 큰 문제점은 재료의 높은 가격이다. 본 연구에서는 이러한 문제의 해결방안으로 현재 DRAM 소자 제조과정에서 폐기되는 웨이퍼를 리사이클링하여 태양전지를 제작하고 저가의 제조공정과 전지의 특성을 연구하였다. DRAM용 실리콘 웨이퍼는 비저항이 높고 두꺼워 태양전지 재료로서 부적합하나, 본 연구에서는 후면전계 (Back Surface Field) 형성, 표면 Texturing, 반사 방지막 형성 등의 공정들을 조합하여 효율향상을 위한 최적조건을 찾아내고, 두께변화에 따른 효율변화를 조사하였다. 최적화된 위의 모든 조건들을 적용하였을 때, 4 cm²의 면적, 300 μm 두께를 가지는 태양전지에서 단락전류밀도 (J_{sc})는 28 mA/cm², 개방전압 (V_{oc}) 0.51V, 충실도(Fill Factor)면에서는 0.53으로 가장 높은 값을 얻었고, 10 % 이상의 효율을 확보할 수 있었다. 이와 같은 방법으로 폐기되는 실리콘 웨이퍼들을 재활용하여 실용성이 큰 저가의 단결정 실리콘 태양전지를 제작할 수 있는 방법을 확보할 수 있었다.

Abstract

The recycled single crystal silicon wafers have been fabricated into solar cells. It can be a solution for the high cost in materials for solar cells and recycling of materials. So, p-type (100) single crystal silicon wafers with high resistivity of 10-14 Ωcm and the thickness of 650 μm were used for the fabrication of solar cells. Optimistic conditions of formation of back surface field, surface texturing and anti-reflection coating were studied for getting high efficiency. In addition, thickness variation of solar cell was also studied for increase of efficiency. As a result, the solar cell with efficiency of 10 % with a curve fill factor of 0.53 was fabricated with the wafers which have the area of 4 cm² and thickness of 300 μm. According to above results, recycling possibility of wasted wafers to single crystal silicon solar cells was confirmed.

1. 서 론

태양광을 이용하여 전기에너지를 생산하는 태양전지의 이용은 대체에너지개발이라는 측면에서 매우 큰 의미가 있을 뿐 아니라, 최근에는 화석연료를 연소하여

에너지를 사용함으로써 발생하는 공기오염, 산성비, 온실효과 등의 문제를 해결할 수 있는 클린 에너지로서 그 중요성이 커지고 있다.^{[1], [2]} 이러한 태양전지를 개발하는데는 크게 두가지 방향으로 대별할 수 있는데 그 첫번째는 적절한 효율을 얻으면서, 제조공정을 단순화해 전지의 가격을 최대한으로 줄여 실용화하는 방향

울산대학교 재료금속공학부 (School of Mat. Sci. & Metall. Engr., Univ. of Ulsan)

<접수일자 : 1999년 9월 30일>

이다. 다른 한 방향은 전지의 공정가격은 고려하지 않고 최신의 반도체 기술 등을 응용하여 최대의 효율을 내는 것이다.¹³⁻⁹⁾

태양전지에 사용되는 대표적인 재료로는 단결정 실리콘을 들 수가 있는데, 이는 고품질을 가지고 결합밀도가 적기 때문에 효율이 높다는 장점을 가지고 있으나, 재료 가격면에 있어서 고가이며, 전기 제조가격의 70% 이상을 차지함으로써 태양전지의 실용화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 형편이다.^{11), 12)} 현재 우리나라는 세계 최대의 DRAM 생산국가로써, 많은 양의 단결정 실리콘 웨이퍼가 DRAM 생산을 위해 소비되고 있다. 따라서 이러한 메모리 제조 공정 중 많은 양의 웨이퍼가 공정불량 또는 테스트 웨이퍼로 사용된 후 폐기되고 있으나, 이렇게 폐기되는 웨이퍼들에 대한 재활용과 관련된 연구는 부족하다.

본 연구 논문에서는 고품질을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대해 비교적 간단한 저가의 습식 에칭공정과 클리닝처리를 거쳐 태양전지로 활용할 수 있다면 기존의 태양전지 실용화에 있어서 가장 큰 문제로 작용하던 가격면에 있어서 큰 대안이 될 것으로 생각되어 태양전지를 통한 재활용을 고려해 보았다. DRAM 생산에 쓰이는 단결정 실리콘 웨이퍼는 p-type (100) 면을 가지고, 웨이퍼의 비저항이 약 10-14 Ωcm 으로 기존의 태양전지에 비해 상당히 고저항을 가지며, 본 연구에 사용이 된 150 mm 웨이퍼는 두께가 약 650 μm 으로 매우 두꺼운 특징을 갖고 있다. 본 연구에서는 이러한 특징을 갖는 웨이퍼를 재생하여, 효율을 높일 수 있는 방안인 후면전계(BSF)형성, 표면 texturing, 반사 방지막 채택과 웨이퍼의 두께를 줄여 태양전지를 제조하였을 때 얼마의 효율을 낼 수 있는지에 대해 연구하고자 하였다.¹³⁻⁹⁾

II. 실험방법

1. 후면전극 및 후면전계 형성 실험

태양전지 제작을 위한 기본재료로써 현재 DRAM 소자제조에 쓰이고 있는 p-type (100) 면을 갖고, 비저항이 약 10-14 Ωcm 인 실리콘 웨이퍼가 사용되었다. 기판의 직경은 150 mm 이며, 두께는 약 650 μm 이었다. 웨이퍼는 Chemical Mechanical Polishing처리를 거쳐 태양전지 제작을 위하여 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하였다. 절단으로 발생된 표면결함을 줄이기 위한 20%

KOH에 처리후, 확산 공정시 접합면에서 누설을 일으킬 수 있는 표면의 유기, 무기오염물을 제거하기 위해 기본적인 세정처리를 하였다. 시편은 표면에 n' 층을 형성시키기 위하여 POCl_3 을 확산원으로 950 $^\circ\text{C}$ 에서 30분간 선확산 시킨 후, 900 $^\circ\text{C}$ 에서 30분동안 후확산을 시켰다. 도핑농도는 약 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 를 얻었으며, 접합의 깊이는 약 1 μm 였다. 도핑을 한 시편은 표면에 형성된 산화막을 제거하고, 후면에 스퍼터링법을 이용하여 약 1 μm 두께로 Al 층을 형성하였다. Al의 증착은 후면전계층의 형성과 후면에 형성된 n' 층의 중화를 위하여 행하여졌다. 후면전계형성의 최적 조건을 얻기 위하여 Al 확산 온도와 시간에 변화를 주면서 처리하였다. Al의 최대 확산깊이는 1.2 μm 으로 후면중화 및 후면전계를 형성하였다. 열처리를 거친 시편은 측면에 형성되어져 있는 n' 층을 제거하기 위해서 폴리싱을 거쳤다. 상부 전극을 형성하기 위해서 1 μm 두께로 Ag 박막을 증착하였다. 제작된 태양전지는 AMI air simulator (100 mW/cm^2)를 이용하여 개방전압, 단락전류, 충실도 및 효율을 측정하였다.¹⁶⁾

2. Texturing 에칭

texturing 에칭을 하기 위하여 0.8% KOH + H_2O 용액을 이용하였다. 농도를 일정하게 유지한 후, 에칭 온도와 시간을 각각 달리하여 얻은 형상을 SEM으로 관찰하였다. 표면의 피라미드 구조의 형성에 따른 빛의 반사율의 감소를 확인하기 위하여 반사율을 측정하였다. 최적의 조건을 적용하여 texturing 처리하고 n' 도핑하여 태양전지를 제작한후 태양전지 특성 파라미터의 변화를 측정하였다.¹⁶⁾

3. 반사 방지막 형성

태양전지의 효율을 높이기 위하여 반사 방지막을 형성하였다. 본 실험에서는 texturing 에칭된 표면에 가장 적합한 것으로 알려진 SiO_2 를 실리콘의 Reactive RF magnetron sputtering법으로 증착하였다. 우선 반사율을 최소를 줄일 수 있는 반사 방지막을 얻기 위하여 증착온도는 플라즈마에 의해 자연히 상승되는 약 100 $^\circ\text{C}$ 로 고정하고, bare 실리콘 기판위에 반응성 스퍼터링 시 O_2 의 유량, 증착 시 파워를 변화시켜 SiO_2 를 형성하였다. 반사 방지막의 두께제어는 300 Å, 450 Å, 600 Å, 950 Å으로 두께를 달리해 증착한 후 굴절률 및 반사율을 측정하고, 태양전지를 제작해 반사 방지막에

다른 태양전지 특성 파라미터의 변화를 측정하였다.¹⁶⁾

4. 웨이퍼 두께에 따른 태양전지의 효율측정

texturing 에칭 및 반사 방지막이 도포된 태양전지의 두께에 따른 효율의 변화를 보기 위하여 에칭처리를 하지 않은 650 μm 의 두께를 가지는 태양전지와 45% KOH+H₂O를 이용하여 실리콘 웨이퍼를 에칭하여 500 μm , 300 μm 의 두께를 가지는 태양전지를 제조하였다. 3가지 다른 두께를 갖는 웨이퍼들을 이용하여 실험에서 얻어낸 최적조건의 texturing 처리, 후면전계층 형성 및 표면 반사 방지막을 입힌 후 태양전지의 특성의 변화를 비교 분석하였다.¹⁶⁾

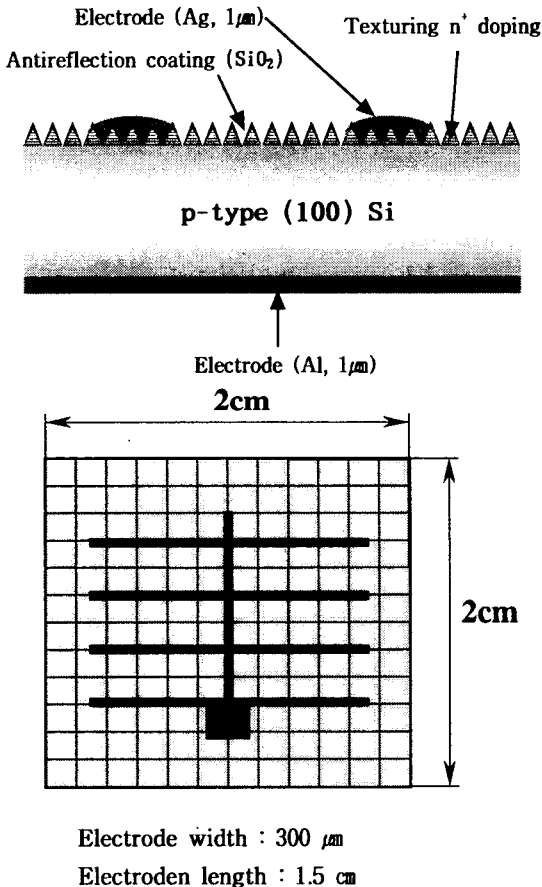


그림 1. 제작된 태양전지의 모식도

III. 실험결과 및 고찰

1. 후면전계 및 후면전극형성을 위한 열처리

인도로 도핑 처리된 시편은 전면에 걸쳐 n⁺로 표

면에 도핑이 되어있으므로 수광면을 제외한 도핑층은 제거를 하여야 한다. 일반적으로 도핑층 제거를 위해 서 표면을 폴리싱하거나 확산전에 산화막을 형성하는 방법을 쓰고 있으나, 이는 공정수의 증가와 폴리싱으로 인한 결함을 줄이기 위한 공정이 병행되어야 하는 단 점이 있다. 본 연구에서는 이러한 공정들을 대체할 수 있는 방안으로 Al을 증착하여 충분히 확산시켜 n⁺층의 중화 뿐 아니라 후면전계층을 형성하여 효율을 높이고 자 하였다. 여러 온도에서 실험한 결과 900 $^{\circ}\text{C}$, 40분 이상 열처리시 역전압 범위에서 누설전류와 직렬저항이 큼을 확인하였는데 이는 열처리 온도와 시간이 길어질 수록 도핑층의 확산을 유발시켜 접합깊이가 깊어지고 표면저항이 낮아짐으로써 발생된 것으로 생각된다. 700 $^{\circ}\text{C}$, 20분 이하에서 처리한 결과에서도 직렬저항이 높음을 확인하였으며, 이는 후면 전극으로 도포된 Al의 확산이 불충분함으로 인한 n⁺ 도핑층의 잔류와 컨택저항에 기인한 것으로 생각된다. 반면에 800 $^{\circ}\text{C}$ 처리시 비교적 직렬저항의 영향을 적게 받음을 볼 수 있으며, 이는 전극의 적절한 컨택저항을 얻으면서 후면전계를 형성해줄 뿐만 아니라, 열처리로 인한 표면저항의 증가가 크지 않았음을 생각해 볼 수 있다. 전지 특성 파라미터들을 비교한 결과 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 처리시 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충실도(Fill Factor)면에서는 16 mA/cm², 0.51 V, 0.53, 효율면에서도 5.8%의 상대적으로 큰값을 얻어 후면전계형성의 적정 조건을 찾았다.

2. 표면 texturing 처리

본 연구에서 얻은 texturing 처리의 최적조건은 80 $^{\circ}\text{C}$, 15분이며, 그 결과 형상은 피라미드 구조를 갖는 약 4-5 μm 크기인 것으로 관찰되었다. 위의 조건으로 texturing된 실리콘 표면의 반사율을 측정된 결과를 그림 2에 나타내었다. 표면 처리를 하지 않은 bare 실리콘은 400 nm의 자외선 파장영역에서는 대부분 반사로 손실되고 있고 주로 가시광선 이상의 영역대에서 반사가 줄어들음을 보여주고 있다. texturing 처리를 한 후에는, 기대한 피라미드 형상들이 비교적 균일하게 형성되어 빛의 반사가 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

그림 4에 texturing 처리한 태양전지의 시편과 처리를 하지 않은 시편에 대해 각각 광조사시의 전류-전압 특성을 비교한 결과를 볼 수 있는데 표면 처리시 개방전압은 그다지 다르지 않았으나 단락전류의 경우는 표

면처리를 한 시편에서 높게 나타났다. 이는 시편 표면의 피라미드 형상으로 인해 표면에 도달한 빛이 그 표면에 부딪혀 여러 번 반사되어, 실리콘 내부로 흡수될 확률을 높임으로써 광캐리어 생성을 높여 단락전류가 향상된 것으로 생각된다. 그림 5에 표면처리를 하지 않은 시편과 texturing한 시편에 대한 태양전지 특성 파라미터들을 비교한 결과 단락전류밀도는 처리를 하지 않은 시편에 대해 상당히 증가하여 약 23 mA/cm^2 이고, 개방전압이 0.5V, 충실도면에서는 다소 감소한 0.48의 값을 얻었다. 충실도의 감소는 피라미드 형상의 표면으로 인해 전극으로 이동하는 캐리어들의 경로가 길어져 많은 저항과 재결합의 소지가 커지게 되고 독특한 형상으로 인해 웨이퍼 처리시 피라미드의 파괴로 인해 접합의 누설로 인한 것으로 생각된다. 결과적으로는 효율면에서 7.5%로 증가하였다.

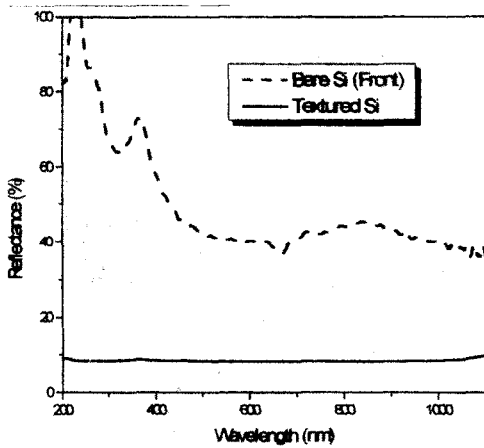


그림 2. texturing 처리 후 실리콘 표면 반사율 변화

3. 표면 반사 방지막 형성

반사 방지막에 있어서 가장 중요한 인자는 굴절율과 막의 두께이다. 스퍼터링으로 제조된 SiO_2 반사 방지막은 약 50%의 산소유량에서 200 W로 증착시 굴절율이 약 1.51이었으며, 그림 3에 막의 두께에 따른 반사율의 변화를 보면 450 Å 이상에서 반사율을 크게 낮출 수 있음을 보여주고 있다. 막의 두께가 950 Å 일때는 600 nm 이상의 영역에서는 반사율을 가장 낮추지만 그 이하의 파장영역에서 급격하게 반사를 시키는 것으로 확인되었다. 따라서 전영역에서 비교적 균일하게 반사율을 낮출 수 있는 약 600 Å의 두께가 가장 적합한 것으로 판단된다.

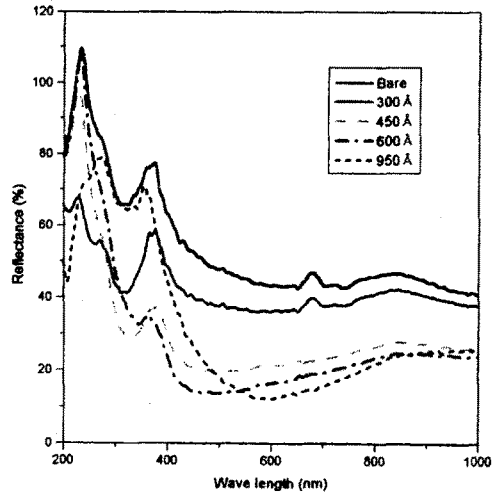


그림 3. 반사 방지막 두께에 따른 실리콘 표면 반사율 변화

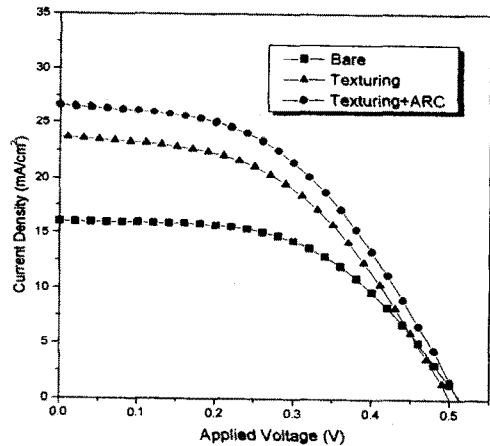


그림 4. 표면 texturing과 반사 방지막을 적용한 후 광상태 J-V 특성 곡선 변화

반사 방지막 실험에서 얻어진 최적의 조건을 이용하여 표면을 texturing 처리한 태양전지의 시편에 반사 방지막을 증착한 후, 광조사시의 전류-전압 특성을 비교한 결과를 그림 4에서 볼 수 있는데 단락전류밀도의 경우는 표면 texturing 처리만을 한 시편보다 높게 나타났다. 이는 시편 표면에 증착되어 있는 반사 방지막의 역할로 실리콘에 흡수되는 빛을 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 개방전압에 있어서도 약간의 증가를 보였는데, 이는 반사 방지막의 표면 passivation 역할도 다소 하고 있음을 추정해 볼 수 있다. 그림 5에

texturing 처리 및 반사 방지막 코팅을 한 시편에 대한 태양전지 특성 파라미터들을 비교한 결과 단락전류밀도는 texturing처리만 한 시편에 대해 증가하여 약 26 mA/cm² 이고, 개방전압이 0.51V, 충실도는 0.47의 값을 얻었다. 따라서, 효율면에서도 8.6%로 증가하였다.

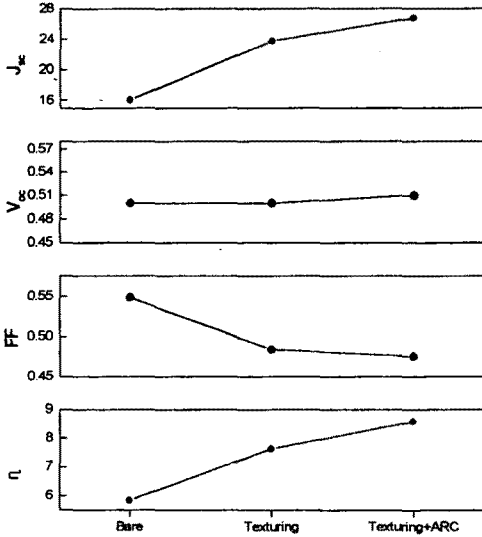


그림 5. 표면 texturing과 반사 방지막을 적용한 후 태양전지의 특성 파라미터 변화

4. 웨이퍼 두께에 따른 태양전지의 특성 변화

그림 6에 나타난 바와 같이 직렬저항이 실리콘 웨이퍼의 두께가 두꺼워짐에 따라 커짐을 확인 할 수 있었다. 이는 기판의 비저항이 클에 따라 그 두께가 두꺼워 직렬저항이 증가한 것으로 판단된다. 또한 그림 7에 광조사시 전류-전압 특성을 보면 두께가 줄어들에 따라 단락전류가 약간 증가했음을 보여주고 있어, 두께 감소로 인해 직렬저항이 줄어 광에 의해 생성된 캐리어의 이동이 용이하게 됨에 따른 것으로 생각된다. 하지만 650 μm와 300 μm만을 비교해 볼 때는 충실도면에 있어서 향상되는 것으로 보아 두께를 줄임으로써 캐리어의 재결합될 사이트를 줄여주고 전체적으로 캐리어에 대한 저항을 줄여준 것으로 생각된다. 따라서 이로 인한 직렬저항의 감소를 추론할 수가 있을 것으로 보인다. 그림 8에 각각의 시편에 대한 태양전지 특성 파라미터들을 비교한 결과 단락전류밀도는 300 μm일 때 28 mA/cm², 개방전압, 충실도면에서는 0.51 V, 0.53으로 가장 높은 값을 보여주고 있다. 따라서, 효율면에서도 300 μm 두께일 때 10.1 %의 가장 높은 효율을 얻었다.

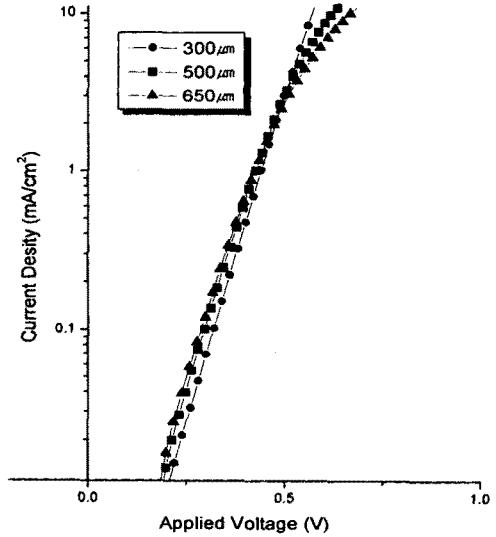


그림 6. 실리콘 웨이퍼 두께에 따른 암상태 J-V 특성 곡선 변화

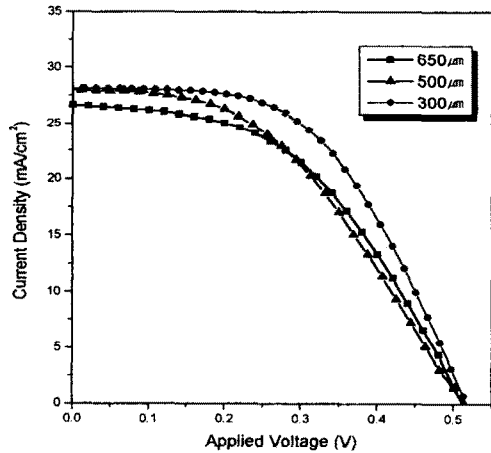


그림 7. 실리콘 웨이퍼 두께에 따른 광상태 J-V 특성 곡선 변화

IV. 결 론

10 ~ 14 Ωcm의 고저항을 가지는 DRAM용 p-type (100) 실리콘 웨이퍼를 후면전계처리, 표면 texturing, 반사 방지막 형성, 두께 감소를 위한 에칭 공정등을 도입하여 태양전지를 제조하였을 때 300 μm 두께의 태양전지에서 단락전류밀도(J_{sc})는 28 mA/cm², 개방전압

(V_{oc}) 0.51 V, 충실도(Fill Factor)면에서는 0.53으로 가장 높은 값을 얻어 저비용으로 10 % 이상의 효율을 갖는 태양전지를 제작할 수 있었다.

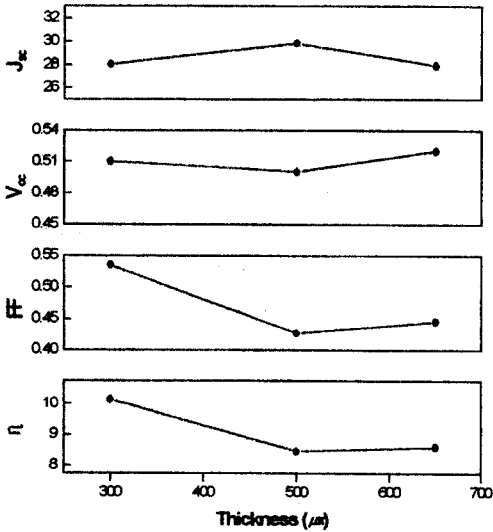


그림 8. 실리콘 웨이퍼 두께에 따른 태양전지의 특성 파라미터 변화

V. 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구 센터의 지원에 의한 것입니다.

VI. 참고 문헌

- [1] L. Partain, " Soar Cells and their Applications", John Wiley & Sons, California, 1995
- [2] R. Neville, " Solar Energy Conversion", Elsevier Science, Amsterdam, 1995
- [3] M. Collie, " Etching Composition and Process", Noyes data corporation, New Jersey, 1982
- [4] S. Ghandi, "VLSI Fabrication Principles", John Wiley & Sons, USA, 1982
- [5] B. Streetman, "Solid State Electronic Devices", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1991
- [6] W. R. Runyan, "Semiconductor Measurement and Instrumentation", McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1975
- [7] 이수홍, 조은철 외, J. Korean Crystal Growth, 7 (1997) 93
- [8] J. Mandelkorn, J. Lamneck, J. Appl. Phys., 44 (1973) 4785
- [9] H. Ohtsuka, S. Muramatsu, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5050

著 者 紹 介



최 성 호
 1999.2 울산대학교 재료공학과 대학원졸(석사),
 1999. 1. - 현재 KoMiCo Co. 근무
 주관심분야 : 반도체세정, 반도체 소자 및 LCD

구 경 완
 『센서학회지 제4권 제4호』 논문 95-4-4-11 p.80 참조

조 동 울
 『센서학회지 제6권 제1호』 논문 97-6-1-04 p.34 참조

정 광 진
 『센서학회지 제8권 제3호』 논문 99-8-3-12 p.87 참조

천 희 곤
 『센서학회지 제6권 제1호』 논문 97-6-1-04 p.34 참조