

(56) 선행기술조사문헌

05208892

0733726 *

08259382

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 강상윤

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) Ga 첨가 CZ 단결정 및 웨이퍼 그리고 그 제조방법

(57) 요약

본 발명에 의하면, 쇼크랄스키법으로 제조한 도프제로서 Ga(갈륨)을 첨가한 실리콘 단결정에 있어서, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 인 실리콘 단결정, 및 쇼크랄스키법에 의한 실리콘 단결정의 제조방법에 있어서, 도가니내의 실리콘 용액에 Ga를 첨가한 후 그 실리콘 용액에 종결정을 접촉시켜, 이것을 회전하면서 인상하는 것에 의해 실리콘 단결정 잉곳을 육성하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법이 제공된다.

이것에 의해, 높은 산소농도를 갖는 단결정에서도, 광열화를 유발하는 일없이 광 에너지의 변환효율이 매우 높은 태양전지를 제조하기 위한 실리콘 단결정 및 실리콘 단결정 웨이퍼, 그리고 그들의 제조방법이 제공된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

석영 도가니를 이용한 쇼크랄스키법으로 제조되고 도프제(dopant)로서 Ga(갈륨)이 첨가된 실리콘 단결정에 있어서, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 이고, 직경이 4인치 이상이고, 태양전지(solar cell)용인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정

청구항 2.

석영 도가니를 이용한 쇼크랄스키법으로 제조되고 도프제로서 Ga이 첨가된 실리콘 단결정에 있어서, 결정중에 함유되는 Ga의 농도가 $5 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 이고, 직경이 4인치 이상이고, 태양전지용인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 단결정중의 격자간 산소농도가 $20 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ (ASTM' 79)이하인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 실리콘 단결정을 슬라이스 하여 얻어지는 쇼크랄스키법으로 제조된 Ga첨가 실리콘 단결정 웨이퍼

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 Ga첨가 실리콘 단결정을 이용하여 제조된 실리콘 단결정 태양전지

청구항 9.

제 5항의 Ga첨가 실리콘 단결정 웨이퍼를 이용하여 제조된 실리콘 단결정 태양전지

청구항 10.

제 8항에 있어서, 상기 태양전지의 면적이 100cm^2 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 11.

제 8항에 있어서, 변환효율이 20% 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 12.

제 8항에 있어서, 상기 실리콘 단결정 태양전지는 우주(space)용인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 13.

제 8항에 있어서, 광열화(photo-degradation)에 기인한 변환효율(conversion efficiency)의 저하율이 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 14.

석영 도가니를 이용한 쇼크랄스키법에 의한 실리콘 단결정의 제조방법에 있어서,

도가니내의 실리콘 용액에 Ga를 첨가하고, 그 실리콘 용액에 종결정을 접촉시키고, 그리고 이것을 회전하면서 인상하여 직경 4인치 이상의 태양전지용이고, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 이거나 또는 결정중에 함유되는 Ga의 농도가 $5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 인 실리콘 단결정 잉곳을 육성하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법

청구항 15.

제 14항에 있어서, 도가니내의 용액에 Ga의 첨가는, 미리 고농도의 Ga를 첨가한 실리콘 결정 잉곳을 육성하고, 이렇게 고농도의 Ga이 도프된 실리콘 단결정을 파쇄하여 도프제를 준비한 다음, 그것을 이용해 실리콘 용액에 첨가함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법

청구항 16.

제 14항에 있어서, 단결정 잉곳을 육성할 때 도가니 회전수를 30rpm 이하로 하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법

청구항 17.

제 14항에 있어서, 실리콘 단결정을 육성할 때 인상기의 로내압을 10~500mbar의 범위로 하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법

청구항 18.

제 14항에 있어서, 단결정을 육성할 때 인상기의 로내에 흐르는 불활성가스의량을 10~500ℓ/min의 범위로 하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법

청구항 19.

제 14항에 있어서, 단결정을 육성할 때 인상기의 로내에 흐르는 불활성가스를 아르곤으로 하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법

청구항 20.

제 10항에 있어서, 변환효율이 20% 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 21.

제 10항에 있어서, 광열화(photo-degradation)에 기인한 변환효율(conversion efficiency)의 저하율이 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 22.

제 11항에 있어서, 광열화(photo-degradation)에 기인한 변환효율(conversion efficiency)의 저하율이 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

청구항 23.

제 20항에 있어서, 광열화(photo-degradation)에 기인한 변환효율(conversion efficiency)의 저하율이 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 실리콘 단결정 태양전지

명세서

기술분야

본 발명은, 특히 태양전지(solar cell)의 재료로서 유용한 초크랄스키법(이하, "Czochralski법", "CZ법", "인상법"으로 표기하는 것임)으로 제조한 실리콘 단결정, 그 제조방법 그리고 그것을 이용하여 제조된 실리콘 단결정 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

먼저, 태양전지를 구성하는 기판재료를 기초로, 태양전지의 특성에 대하여 설명한다. 태양전지는, 그 기판재료를 기초로 하여 분류하면, 크게 실리콘 결정계 태양전지, 아몰포스(비정질) 실리콘계 태양전지, 및 화합물 반도체계 태양전지의 3종류로 구분할 수 있다. 또한, 실리콘 결정계 태양전지에는 단결정계 태양전지와 다결정계 태양전지가 있다. 태양전지로서 가장 중요한 특성인 변환효율이 가장 높은 태양전지는, 화합물 반도체계 태양전지이고, 그 변환효율은 25%에 가깝다. 그러나, 화합물 반도체계 태양전지는, 그 재료로 되는 화합물 반도체를 만드는 것이 매우 어렵고, 제조비용면에서 문제가 있어서, 일반적으로 널리 사용될 수 없었다. 따라서, 제한된 용도로만 사용될 수 있다.

여기서, "변환효율(conversion efficiency)"은, "태양전지에 의해 전기 에너지로 변환되어 취급될 수 있는 에너지의 비율"을 나타내는 값으로 백분율(%)로 표현된다.

화합물 반도체계 태양전지 다음으로 변환효율이 높은 태양전지로는, 실리콘 단결정계 태양전지를 들 수 있는데, 그 발전효율(power generation efficiency)은 20% 전후로 화합물 반도체 태양전지에 가까운 변환효율을 갖는다. 그 기판도 비교적 용이하게 조달할 수 있다. 따라서, 일반적으로 보급하고 있는 태양전지의 주력이 되고 있다. 더욱이, 변환효율은 5~15% 정도로 전술한 두 태양전지에는 미치지 못하지만, 태양전지 기판재료의 제조비용이 값싸다는 점에서, 실리콘 다결정계 태양전지와 아몰포스 실리콘계 태양전지 등도 실용화되고 있다.

다음으로, 일반적인 실리콘 단결정계 태양전지의 제조방법을 간단히 설명한다. 먼저, 태양전지의 기판으로 되는 실리콘 웨이퍼를 얻기 위해, 초크랄스키법 혹은 부유대역 용융법(이하, FZ법, Floating zone법으로 표기하는 것임)에 의해, 원주상의 실리콘 단결정 잉곳을 만든다. 그 다음, 이 잉곳을 슬라이스하여 예를 들면 두께 300 μ m 정도의 얇은 웨이퍼로 가공하고, 웨이퍼 표면을 약액으로 에칭하여 표면상의 가공왜(mechanical damage)를 제거함에 의해 태양전지로 되는 웨이퍼(기판)가 얻어진다. 이 웨이퍼에 불순물(도판트)의 확산처리(diffusion treatment)를 실시하여 웨이퍼의 한 측에 PN접합면을 형성한 후, 양면에 전극을 형성하고, 최후로 태양광(sunbeam)의 입사측 표면에 광의 반사에 의한 광에너지의 손실을 감소하기 위한 반사방지막(antireflection coating film)을 형성하는 것으로 태양전지가 완성된다.

최근, 태양전지는 환경문제를 배경으로, 클린 에너지(clean energy) 중 하나로 그 수요가 확대되고 있다. 그러나, 일반 사용전력과 비교하여 에너지 비용이 높은 것이 그 보급의 장애로 되고 있다. 실리콘 결정 태양전지의 비용을 낮추기 위해서는, 기판의 제조비용을 낮추고 그 변환효율을 개선할 필요가 있다. 따라서, 기판재료의 비용을 저감하기 위해서, 반도체 소자를 제작하기 위한 엘렉트로닉스용으로는 적합하지 않은, 혹은 단결정 잉곳중에서 제품으로 되지 않는 콘부분(cone part), 테일부분(tail part) 등을 원료로서 이용해 왔다. 그러나, 그러한 원료의 조달은 불안정하고 양에서도 한계가 있다. 따라서, 실리콘 단결정계 태양전지의 수요확대를 고려하면, 이와 같은 방법에서는, 필요로 하는 량의 태양전지 기판을 안정하게 생산하는 것은 어렵다.

또한, 태양전지 산업에 있어서는, 보다 대전류를 얻기 위해, 보다 대면적의 태양전지를 제조하는 것이 중요하다. 대면적의 태양전지를 제조하기 위한 기판재료로 되는 대직경 실리콘 웨이퍼를 얻는 방법으로는, 대직경의 실리콘 단결정을 용이하게 제조하는 것이 가능하고 제조되는 단결정의 강도도 우수한 CZ법을 적용하고 있다. 그 때문에, 태양전지용 실리콘 단결정의 제조는 CZ법에 의한 것이 주류로 되고 있다.

한편, 단결정계 태양전지의 기판재료로 되는 실리콘 웨이퍼로는, 그 특성의 하나인 기판 수명(이하, Lifetime, LT라 표기하는 것임)의 값이 10 μ s이상인 경우에만 태양전지 기판으로서 이용할 수 있다. 또한, 변환효율이 높은 태양전지를 얻기 위해서는, 기판 수명은 바람직하게는 200 μ s 이상인 것이 요구되고 있다.

그러나, 현재 단결정 잉곳의 제조방법의 주류인 CZ법으로 만든 단결정은, 태양전지로 가공한 후 강한 빛을 조사하면 태양 전지 기관의 수명저하가 발생하고, 광열화(photo-degradation)를 유발하기 때문에, 태양전지의 성능(performance)면에서도 개선이 요구되고 있다.

이 CZ법 실리콘 단결정을 이용하여 태양전지를 만든 때에, 강한 광을 태양전지에 비추면 수명이 저하하고 광열화가 발생하는 원인은, 단결정 기관중에 존재하는 보론과 산소에 의한 것으로 알려져 있다. 현재, 태양전지로서 이용되고 있는 웨이퍼의 도전형은 P형이 주류이고, 통상 이 P형 웨이퍼에는 보론이 도판트로서 첨가되고 있다. 이 웨이퍼의 재료로 되는 단결정 잉곳은, CZ법(MCZ법 자계하 인상법(이하, Magnetic field applied CZ법으로 표기하는 것임)을 함유), 또는 FZ법에 의해 제조하는 것이 가능하지만, FZ법에서는 단결정 잉곳의 제조비용이 CZ법에 비해 높고, 전술한 바와 같이 CZ법에 의하면, 대직경 실리콘 단결정을 보다 쉽게 제조할 수 있다. 따라서, 현재는 비교적 저비용으로 대직경의 단결정을 만들 수 있는 CZ법에 의해 제조되고 있다.

그러나, CZ법에 의해 제조되는 단결정중에는 고농도의 산소가 존재하고, 이 때문에 P형 CZ법 실리콘 단결정중 보론과 산소에 의해 수명특성에 영향을 미치는 광열화가 생기는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 상기한 문제점을 해결하기 위해 수행된 것으로, 본 발명의 목적은, 고산소농도를 갖는 단결정에서도, 광열화를 생기는 일이 없고 광 에너지의 변환효율이 매우 높은 태양전지를 제작하기 위한 실리콘 단결정 및 실리콘 단결정 웨이퍼, 그리고 그들의 제조방법을 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 인 Ga이 도프된 실리콘 단결정을 제공한다.

또한, 본 발명은, 결정중에 함유되는 Ga의 농도가 $5 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 인 Ga이 도프된 실리콘 단결정을 제공한다.

태양전지의 기관은, 저항율이 낮고 수명이 높은 기관이 요구되지만, 기관웨이퍼의 저항율이 극도로 낮으면, 오제 재결합(Auger recombination)에 의한 소수 캐리어의 수명저하가 발생하여 변환효율이 저하한다. 따라서, 본 발명의 실리콘 단결정중에 함유되는 갈륨의 양은, 저항율이 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 이상 되도록 하거나, 또는 갈륨의 농도는 $5 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 이하로 하는 것이 바람직하다.

기관내에서 발생하는 이와 같은 캐리어의 수명을 기관 수명, 또는 수명이라 말한다.

한편, 기관저항율이 너무 높아도 문제가 생긴다. 기관 저항율이 높아지면, 태양전지로 가공한 때에 태양전지의 내부저항으로 전력이 소비되어, 또한 변환효율이 저하하기 때문이다. 이러한 이유로, 본 발명의 웨이퍼를 태양전지의 기관재료로서 이용하면, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 이하, 보다 바람직하게는 $2.0\Omega\cdot\text{cm}$ 이하로 되도록 하거나, 또는 단결정 잉곳중 갈륨의 농도는 $3 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 이상으로 하는 것이 좋다.

또한, 본 발명은, 단결정중 격자간 산소농도가 $20 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ (ASTM'79) 이하인 Ga이 도프된 실리콘 단결정을 제공한다.

이와 같이, 본 발명에 따라, 결정중에 산소가 함유되면, Ga에 의해 광열화가 일어나지 않기 때문에, 결정중 함유되는 산소 농도는 통상의 CZ법에 의해 단결정중에 취입되는 양을 함유해도 좋고, 특히 $20 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 이하인 고농도로 해도 좋다. 따라서, 무리하게 저농도로 할 필요 없이, 용이하게 제조하는 것이 가능함과 동시에, 적당량의 산소가 함유되기 때문에 결정강도가 높은 장점도 있다.

또한, 본 발명은, 단결정의 직경이 4인치 이상인 Ga이 도프된 실리콘 단결정을 제공한다.

기관으로 이용하는 단결정의 직경이 크게 되면, CZ법 혹은 MCZ법으로 만든 결정은 높은 산소농도를 갖는 경향이 있다. 따라서, 변환효율이 높은 태양전지를 얻도록 하려면, 저산소농도로 하기 위해 FZ법으로 단결정을 만들거나, MCZ법으로 소

직경 단결정을 제조하는 방법을 일반적으로 사용한다. 그러나, FZ법에서는 최대 6인치가 넘는 직경을 갖는 단결정을 만드는 것은 매우 어렵고, MCZ법에서도 직경이 4인치를 초과하면 저산소농도의 단결정을 제조하는 것은 어려운 일이다. 따라서, 변환효율이 높은 태양전지를 얻기 위해서는 직경이 큰 단결정을 제조하는 것은 부적절한 것으로 간주되어 왔다.

그러나, 본 발명의 실리콘 단결정에 의하면, 단결정중에 함유되는 산소농도가 높아도, 안정적인 기판 수명을 전술한 바와 같이, 얻는 것이 가능하다. 따라서, 16인치 또는 20인치인 현재 이용되고 있지 않은 직경이 큰 단결정 잉곳을 태양전지의 기판 웨이퍼로서 이용할 수 있어서, 단결정 잉곳의 직경에 무관하게 변환효율이 높은 태양전지를 용이하게 만드는 것이 가능하다. 또, 현재 이용되고 있지 않은 대직경 웨이퍼도 태양전지 기판으로 이용하는 것이 가능하기 때문에, 태양전지 그 자체의 대형화도 가능하고, 태양전지의 용도를 보다 넓히는 것도 충분히 가능하다.

또한, 본 발명은, 쇼크랄스키법으로 제조한 Ga첨가 실리콘 단결정을 슬라이스하여 제조된 Ga이 첨가된 실리콘 단결정 웨이퍼를 제공한다.

Ga을 도프한 실리콘 단결정 웨이퍼를 태양전지의 기판재료로서 이용하면, 결정에 함유되는 산소의 영향에 의해 생기는 수명저하를 억제할 수 있다. 따라서, 고산소농도의 단결정 웨이퍼에 있어서도, 태양전지로서 요구되는 높은 수명을 얻는 것이 가능하다. 이것에 의해, 저항율이 낮은 셀에 있어서도 긴 수명을 얻는 것이 가능하기 때문에, 높은 산소농도의 기판웨이퍼를 이용한 태양전지에서도, 변환효율을 손상하는 일 없이 성능이 높은 태양전지의 제조가 가능하게 되었다. 또, 적당량의 산소가 함유되어 있기 때문에, 웨이퍼 강도가 높은 사용상의 장점도 얻을 수 있다.

본 발명의 Ga첨가 실리콘 단결정 웨이퍼를 태양전지 기판으로 하기 위해서는, 그 저항율은 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$, 보다 바람직하게는 $2.0\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 이거나, 혹은 웨이퍼 기판중에 함유되는 Ga 농도는 $5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$, 보다 바람직하게는 $1.5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 7 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 인 것이다.

웨이퍼의 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 보다 크거나, 또는 웨이퍼내 Ga농도가 $3 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 보다 작은 웨이퍼를 태양전지 기판으로 이용한 경우에는, 웨이퍼의 저항율이 필요이상으로 높아지고, 기판을 태양전지로 가공해도 태양전지의 내부저항에 의해 전력이 소비되고, 태양전지의 변환효율이 저하하는 일 있다. 또한, 웨이퍼의 저항율이 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 보다 작거나, 또는 기판중 Ga의 농도가 $5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 보다 큰 경우에는, 기판 저항율이 극단적으로 저하하여, 그 결과, 오제 재결합에 의한 소수 캐리어의 수명저하가 발생하여, 변환효율이 저하된다. 따라서, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$, 또는 그 기판중에 함유되는 Ga 농도가 $5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 의 범위인 웨이퍼가 바람직하다.

본 발명의 Ga을 첨가한 실리콘 단결정 웨이퍼에 함유되는 격자간 산소농도는, $20 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (ASTM'79) 이하로 하는 것이 바람직하다. 즉, Ga을 도프한 태양전지 기판에 함유되는 산소농도는, CZ법으로 제조한 단결정과 같은 정도의 산소농도이면 문제없고, 단결정 육성시 결정중에 취입되는 값, 즉 실리콘의 용점 부근에서 산소의 고용도 이내의 산소농도를 갖는 실리콘 웨이퍼이면 좋다.

산소농도가 $20 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 를 초과하는 실리콘 단결정 웨이퍼를 얻기 위해서는, 고산소농도의 실리콘 단결정 잉곳이 요구된다. 필요이상으로 높은 산소농도의 단결정 잉곳을 얻기 위해서는, 예를 들어, 단결정 육성시 도가니 회전을 고속으로 하는 등, 단결정 잉곳을 육성하기 어려운 제조조건을 선택할 필요가 있다. 이와 같은 육성조건하에서는, 단결정의 성장도중 단결정에 슬립전위가 생기거나, 곧게 단결정을 인상할 수 없어서 결정이 변형하는 등, 태양전지 기판으로 가공할 수 없는 결정이 될 수 있는 일도 있다. 그 결과, 웨이퍼의 제조비용이 높아져 경제적인 이점을 얻기 어렵게 된다. 따라서, 본 발명에서 이용하는 웨이퍼의 산소농도는, $20 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 이하인 것이 바람직하다.

이와 같이, 본 발명의 Ga 첨가 실리콘 단결정 및 Ga첨가 실리콘 단결정 웨이퍼는, 태양전지용으로 한 경우 특히 유용하다.

또한, 이와 같은 Ga첨가 실리콘 단결정 또는 Ga 첨가 실리콘 단결정 웨이퍼로부터 제조된 실리콘 단결정 태양전지는, 값싸고 높은 에너지 변환효율을 갖는 것으로 하는 것이 가능하다.

즉, 예를 들면 CZ법에 의해 육성한 Ga 도프 실리콘 단결정 잉곳을 가공하여 태양전지용 기판으로 하고, 그 웨이퍼로부터 태양전지를 만들면, 실리콘 결정의 육성시 결정중에 취입되는 산소가 영향을 미치는 일 없이, 안정적인 변환효율을 갖는

태양전지를 제조하는 것이 가능하다. Ga 도프 실리콘 단결정을 태양전지의 재료로서 이용하면, 산소의 농도에 영향을 미치는 일이 없고 기관 수명을 안정되게 하기 때문에, 태양전지 셀의 저항율이 낮아도 변환효율이 낮은 태양전지를 제조할 수 있다.

종래 보론도프 단결정에 있어서는, 저항율이 낮아지면 그것에 따라 수명이 저하해 버렸다. 따라서, 변환효율이 높고 저항율이 낮은 태양전지를 제조하는 것이 불가능하였다. 그러나, 본 발명의 Ga도프 실리콘 단결정 및 실리콘 단결정 웨이퍼를 이용하면, 변환효율이 높은 태양전지를 만드는 것이 가능하다.

이 경우, 상기한 실리콘 단결정 태양전지는, 100cm² 이상의 면적을 갖을 수 있다.

이와 같이, 갈륨을 도프한 CZ 실리콘 단결정을 태양전지 기관으로서 이용하면, 변환효율이 높고 광열화에 의한 변환효율의 저하도 적고, 또한 대면적의 태양전지를 낮은 제조비용으로 제조하는 것이 가능하기 때문에, 태양전지 비용의 저감과 수요의 확대를 이루는 것이 가능하다. 더하여, 대면적이면 한 개의 셀로부터 대전류가 얻어지기 때문에 전력용으로도 유효하다.

더욱이, 상기한 실리콘 단결정 태양전지는, 변형효율이 20% 이상인 것으로 하는 것이 가능하다.

이와 같이, 갈륨을 도프한 CZ 실리콘 단결정을 태양전지 기관으로 이용하면, 변환효율이 높고 광열화에 의한 변환효율의 저하도 적은 태양전지를 얻는 것이 가능하다. 이 경우, 변환효율은 20% 이상인 것으로 하는 것이 가능하다. 특히, 종래는 셀의 면적이 100cm² 이상이고 변환효율이 20% 이하인 것은 실용화되지 않았지만, 본 발명의 실리콘 태양전지는, 셀면적 100cm² 이상인 것에 있어서도, 20% 이상의 변환효율을 달성하는 것이 가능하다.

상기 본 발명의 실리콘 단결정 태양전지는, 우주용인 것으로 하는 것이 가능하다.

본 발명의 실리콘 단결정 태양전지는, Ga 도프 단결정으로 되기 때문에 우주공간내에서 각종 방사선의 영향이 적다. 즉, 보론도프 결정에서 관찰된 급격한 광열화는 발견되지 않는다. 따라서, 상기 실리콘 단결정 태양전지는 우주용으로 적절한 것이다.

상기한 바와 같이, 상기 실리콘 단결정 태양전지는, 광열화에 의한 변환효율의 저하율이 0.5% 이하인 것으로 하는 것이 가능하다.

이와 같이, 본 발명의 실리콘 단결정 태양전지는 변환효율이 높고, 광열화에 의한 변환효율의 저하가 거의 없기 때문에, 태양전지 용으로 매우 유용하다.

여기서, "광열화에 의한 변환효율의 저하"는, 솔라 시뮬레이터에 이용되는 할로젠 램프 등의 정향광(steady-state irradiation)을 30시간 조사하기 전의 변환효율로부터 조사후의 변환효율을 이끌어내어 얻어진 값을 나타낸다.

또한, 본 발명은, 쇼크랄스키법에 의한 실리콘 단결정의 제조방법에 있어서, 도가니내 실리콘 용액에 Ga를 첨가한 후, 상기 실리콘 용액에 종결정을 접촉시키고, 이것을 회전하면서 인상하는 것에 의해 실리콘 단결정 잉곳을 육성하는 것을 특징으로 하는 Ga첨가 실리콘 단결정의 제조방법을 제공한다.

이렇게 하여, Ga첨가 실리콘 단결정을 제조하는 것이 가능하다.

이 경우, 도가니내의 용액에 Ga를 첨가하는 것은, 미리 고농도의 Ga를 첨가한 실리콘 결정 잉곳을 육성하고, 이 고농도 Ga도프 실리콘 결정 잉곳을 분쇄하여 만든 도프제를 이용해 실리콘 용액에 Ga를 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 Ga를 첨가한 단결정을 제조하는 경우 Ga를 도프하는 방법으로서, 실리콘 다결정을 용융하기 전, 또는 용융한 실리콘 용액에, 갈륨을 직접 넣어도 좋지만, 갈륨을 첨가한 단결정을 공업적으로 양산하는 것이면, 상기와 같이, 일단 도프제(doping agent)를 조정후 도프하는 편이 좋다. 이와 같은 방법을 이용하면, 효율 좋게 작업을 행하는 것이 가능하다. 그 이유는, 갈륨의 용점은 30℃의 저용점으로 취급이 어렵기 때문이다. 따라서, 직접 갈륨을 도가니에 넣지 않고, 도프제를 제조한 후 도핑함에 의해, Ga농도를 정확하고 용이하게 조정하는 것이 가능하고, 정확한 도판트 농도를 얻는 것이 가능하다. 또, 갈륨을 직접 실리콘 용액에 투입하는 경우에 비해, 도프제의 취급도 용이해지기 때문에, 작업성 효율도 향상될 수 있다.

Ga 첨가 단결정 잉곳을 육성할 때의 도가니 회전수를 30rpm 이하로 하는 것이 가능하다.

단결정 육성중 도가니 회전수를 변화시킴으로써 석영 도가니 벽으로부터 용출하는 산소량을 조절할 수 있어서, 육성하는 단결정에 취입되는 산소량을 제어하는 것이 가능하다. 그러나, 도가니의 회전 진동 등에 의한 실리콘 용액면의 파립(ruffle) 등을 고려하면, Ga를 첨가한 실리콘 단결정을 육성해도, 도가니의 회전수는 최대 30rpm이 상한이다. 바람직하게는, 인상하는 단결정의 목표 산소농도에 따라 30rpm 이하의 범위내에서, 도가니 회전속도를 조정하는 것이다. 이 도가니 회전의 상한치는, 인상하는 단결정의 직경, 도가니의 크기에 무관하게 일정하다. 따라서, 도가니 회전수를 30rpm 이하의 범위에서 조정하여 단결정을 육성하면, 단결정의 육성도중 슬립전위를 유발하는 일 없이, 효율 좋게 단결정을 성장시키는 것이 가능하다.

Ga첨가 실리콘 단결정을 육성할 때, 인상기(pulling apparatus)의 로내압을 10~500mbar의 범위로 하는 것이 바람직하다.

실리콘 용액표면에서는, 항상 석영 도가니 벽으로부터 용출한 산소가 SiO₂의 형태로 증발한다. 따라서, 실리콘 용액중 산소 농도를 필요로 하는 값으로 보지하기 위해서는, 챔버내의 압력을 적절히 조절할 필요가 있다. 로내압이 10mbar 이하이면, 실리콘 용액으로부터 SiO₂의 증발량이 극단적으로 많게 되어 석영도가니로부터 용출하는 산소의 양이 증가하고 석영도가니 벽의 열화를 가속화하여 석영도가니가 장시간의 조업에 견딜 수 없게 된다. 압력이 500mbar 이상이면, 실리콘 용액으로부터 증발한 SiO₂가 챔버내에 부착하기 쉽게 되어, 단결정의 육성을 방해한다. 따라서, 필요이상으로 로내압을 높이는 것도 바람직하지 않다. Ga를 도프한 실리콘 단결정 잉곳의 육성에 있어서는, 제조하는 단결정 잉곳의 품질에 맞추어 10~500mbar의 범위에서 로내압을 선택하는 것이 바람직하다.

Ga첨가 단결정을 육성할 때 인상기의 로내에 흐르는 불활성 가스의 양을, 10~500ℓ/min의 범위로 하는 것이 바람직하다.

용액면 상방으로부터 흐르는 불활성가스의 양이 500ℓ/min 이상으로 되면, 실리콘 용액의 표면으로부터 제거되는 SiO₂의 양이 증가하고, 결과로서 석영도가니 벽의 열화를 가속해 버리게 된다. 또한, 실리콘 용액면에 대량의 불활성가스가 적용되면, 용액의 파립도 커지고 단결정 잉곳의 성장을 저해하고, 단결정을 인상하는 것이 가능하지 않게 되는 문제도 생기게 된다. 또한, 불활성가스의 양이 10ℓ/min 이하인 경우는, 용액면으로부터 증발하는 SiO₂의 제거효과가 작게 되고, 예를 들어, 도가니의 상부에 실리콘 산화물이 석출될 수 있는 것과 같이, 단결정 육성시 전위발생이 야기되는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 이유로, 단결정 육성시 불활성가스의 류량은 10~500ℓ/min의 범위에서 결정의 품질에 따라 그 류량을 조정하는 것이 바람직한 것이다.

Ga 첨가 단결정을 육성할 때 인상기의 로내에 흐르는 불활성가스를, 아르곤으로 하는 것이 바람직하다.

Ar는 화학적으로 안정하고, 또 육성한 단결정의 품질에도 영향을 미치는 일이 적기 때문에, 단결정의 인상시 로내에 흐르는 불활성가스로서 Ar를 이용하면, 단결정 잉곳을 태양전지로 가공한 경우에도 태양전지로서 문제로 되는 품질의 열화를 유발시키는 일이 없고, 안정한 품질을 갖는 기관 웨이퍼를 얻는 것이 가능하다.

본 발명에 따라, 쇼크랄스키법으로 제조된 실리콘 단결정 및 실리콘 단결정 웨이퍼에 Ga를 도프하면, 고산소농도를 갖는 단결정에 있어서도, 광열화를 유발하는 일이 없어서, 광 에너지의 변환효율이 매우 높은 태양전지를 제작하기 위한 실리콘 단결정 및 실리콘 단결정 웨이퍼로 하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명은, 대직경, 충분한 결정장도, 및 우수한 내구성을 갖는 이들 제품의 제조를 가능하게 한다.

실시예

이하, 본 발명의 실시형태를 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명자들은, 태양전지의 기관재료로서 제조가 비교적 용이하고 양산가능하며, 동시에 태양전지로서 변환효율이 높은 기관을 얻기 위한 조건을 연구하고 그를 위한 실험을 거듭하고 검토한 결과, 본 발명을 완성시킨 것이다.

즉, 본 발명자들은, 종래 보론을 도판트로서 도프한 P형 CZ법에 의한 실리콘 단결정으로부터 제조되는 태양전지에서는, 결정중에 산소와 보론이 동시에 존재하여, 태양전지의 벌크중에 산소와 보론에 기인한 깊은 에너지 준위(deep level 또는 trap level로도 말함)가 형성되고, 이 깊은 에너지 준위에 태양전지내의 캐리어가 포획되기 때문에, 기관의 수명저하가 발

생하고 광열화가 생기는 것을 발견해내고, 산소와 보론이 동시에 존재하는 경우에만 기관수명의 저하가 발생하고, 산소 또는 보론 중 어느 하나만 있는 경우에는 수명의 변화는 일어나지 않아, 광열화를 유발하지 않는 점에 착안하여 본 발명을 완성하였다.

태양전지의 기관으로서, 주로 P형 실리콘 단결정 웨이퍼가 이용되어 왔다. 본 발명자들은, 보론 이외의 원소를 이용하여 P형 실리콘 단결정을 만드는 것이 가능하면, 결정내 산소가 존재해도 기관수명의 저하는 일어나지 않고 광열화가 작은 태양전지를 제조하는 것이 가능하다고 생각하고, 실험을 거듭하였다. 그 다음, 갈륨을 도판트로서 첨가하여 P형 실리콘 단결정을 인상하여 기관을 제조하고 이것을 이용함으로써, 결정중 고농도의 산소가 존재해도 수명은 항상 안정하고, 광열화를 유발하지 않는 태양전지를 만드는 것이 가능한 것을 확인하였다.

그러나, 전술한 바와 같이, 웨이퍼의 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 보다 크면, 저항율이 필요이상으로 높아져 태양전지의 내부저항(internal resistance)에 의해 전력이 소비되고, 태양전지의 변환효율이 저하한다. 또한, 웨이퍼의 저항율이 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 보다 작으면, 기관 저항율이 극단적으로 저하하기 때문에, 기관 내부에 오제 재결합에 의한 소수 캐리어의 수명저하가 발생하여, 또한 셀의 변환효율이 악화해 버린다. 따라서, 태양전지 기관으로서 이용하는 웨이퍼는, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 인 것, 보다 바람직하게는 $2.0\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 의 범위인 것, 또는 그 기관중에 함유되는 갈륨의 농도가 $5 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 인 것, 보다 바람직하게는 $1.5 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 7 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 의 범위인 것을 사용하는 것이 좋은 것을 확인하였다.

이것에 의해 CZ법으로 제조한 실리콘 단결정에서 높은 산소농도를 나타내는 것에 있어서도, 광열화를 유발하지 않고 안정한 높은 변환효율을 갖는 태양전지를 만드는 것이 가능하게 되고, 실리콘 단결정 태양전지에 의해 발전비용을 저감시키는 것이 가능하다. 그 결과, 태양전지용 실리콘 원료의 비용문제 해결 및 클린 에너지인 태양전지 발전의 보급에 기여하는 바가 크게 된다.

CZ법으로 만든 단결정에서도 산소농도에 관계없이 안정한 변환효율이 얻어지기 때문에, 기관으로 이용하는 웨이퍼의 직경도 현재보다 큰 것을 이용하는 것이 가능하다. 종래 보론을 도프한 결정직경이 큰 단결정은 결정중에 함유되는 산소농도가 높기 때문에, 태양전지 기관의 광열화가 생겼다. 그러나, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 로 되도록 적정량의 갈륨을 첨가한 단결정을 이용하면, 직경이 큰 단결정 기관에 있어서도 산소농도에 관계없이 높은 변환효율이 얻어지기 때문에, 이후 보다 대형 태양전지 셀을 개발하는 것도 가능하게 되었다. 게다가, 적당량의 산소가 함유되기 때문에, 결정강도가 높게 되고, 가공성이 양호해 짐과 아울러, 결과로서 얻어지는 태양전지의 내구성도 향상한다.

더욱이, 일반적으로, 태양전지로부터 특정 전압 또는 전류를 취출하는데는, 장시간이 필요하기 때문에, 실제 사용되는 경우에는, 태양전지를 복수개 직렬, 또는 병렬로 연결하여 모듈화하고, 목적으로 하는 전력을 취출하도록 하고 있다. 특히 큰 전력을 취출하기 위해서는, 많은 태양전지소자를 연결해야 한다. 따라서, 태양전지 모듈의 간략화, 소형화, 및 제조비용의 저감을 도모하기 위해서, 태양전지의 면적은 큰 편이 유리하다. 대형으로 변환효율이 높은 태양전지를 태양전지 모듈의 재료로서 이용하면, 또한 태양전지 비용의 저감 및 수요의 확대를 도모하는 것이 가능하다.

그러나, 종래는 결정중에 함유되는 산소와 보론의 영향에 의해, 직경이 큰 실리콘 단결정을 태양전지 기관으로서 이용한 경우라도, CZ법 실리콘 단결정을 사용한 태양전지는 애초 태양전지 에너지의 변환효율이 낮을 뿐 아니라, 광열화에 의해서도 변환효율이 낮기 때문에, 대직경 실리콘 단결정을 제조하기 위한 비용에 대응하는 특성을 갖는 태양전지를 얻는 것이 어려웠다.

반면, 저항율이 $5\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 로 되도록 적정량의 갈륨을 도프한 실리콘 단결정을 태양전지 기관으로서 이용하면, 광열화에 의한 변환효율의 저하가 작고, 변환효율이 높은 태양전지를 얻는 것이 가능함과 동시에, 결정직경이 큰 실리콘 단결정을 CZ법으로 제조하는 것이 가능하다. 이것에 의해, 면적이 100cm^2 이상인 대형 태양전지도, 저비용으로 양산하는 것이 가능하다. 그러한 장점에 의해, 광열화가 거의 유발되지 않고 높은 변환효율을 갖는 특성과 함께, 태양전지 비용의 저감 및 수요의 확대를 이루는 것이 가능하다.

이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 상세히 설명한다.

먼저, 본 발명에서 사용하는 CZ법에 의한 단결정 인상장치의 구성례를 도 1을 참조하여 나타낸다.

단결정 인상장치(100)은 원료를 용융하는 도가니(102)를 수용하는 바텀 챔버(101)와, 인상한 단결정을 수용 및 취출하는 도프 챔버(110)으로 구성되어 있다. 그리고 도프 챔버(110)의 상부에는 단결정을 인상하기 위한 와이어 권취기구(109)가 구비되어 있고, 단결정의 육성에 따라 와이어(1)을 감거나 풀어내는 조작을 행하고 있다. 그리고, 이 와이어(1)의 선단에는, 실리콘 단결정을 인상하기 위해 종결정(S)가 종 홀더(22)에 취부되어 있다.

한편, 바텀 챔버(101) 내의 도가니(102)는 내측이 석영(103), 외측이 흑연(104)으로 구성되어 있고, 이 도가니(102)의 주 위에는 도가니내에 인입된 다결정 실리콘 원료를 용해하기 위한 히터(105)가 배치되어 있고, 또한 히터는 단열재(106)로 둘러싸여 있다. 그리고, 도가니 내부에는 히터로 가열하는 것에 의해 용해시킨 실리콘의 용액(L)이 채워져 있다. 그리고, 이 도가니는 회전하거나 상하로 움직이는 것이 가능한 지지축(107)에 의해 지지되어 있고, 그 때문에 구동장치(108)가 바텀 챔버 하부에 취부되어 있다. 기타, 로내에 도입되는 불활성가스를 정류하기 위한 정류통(2)를 이용해도 좋다.

다음으로, 상기 장치를 이용한 실리콘 단결정의 제조방법에 대해 설명한다. 먼저, 최초에, 다결정 실리콘 원료와 도프제인 Ga를 석영 도가니(103)내에 넣고, 히터(105)로 가열하여 원료를 용융한다. 본 형태에서는 Ga를 다결정 원료와 함께 용융 전에 도가니 내에 넣지만, 양산에 있어서는 정밀한 농도조정이 필요하기 때문에, 고농도의 Ga 도프 실리콘 단결정을 제조하고, 그것을 작게 분쇄하여 도프제를 제조한 다음, 다결정 실리콘 용융후 소망 농도로 되도록 조정하여 다결정 실리콘 내에 차지한다.

다음으로, 다결정 실리콘 원료를 모두 용해하면, 인상기구의 와이어(1) 선단에 단결정 잉곳을 육성하기 위한 종결정(S)를 취부하고, 와이어(1)을 조용히 풀어내려 종결정 선단을 실리콘 용액(L)에 접촉시킨다. 이 때 도가니(102)와 종결정(S)는 서로 역방향으로 회전하고 있고, 또 인상기 내부는 감압상태이며, 로내 상부로부터 흐르는, 예를 들면 아르곤 등의 불활성 가스로 채워진 상태로 있다.

종결정 주위의 온도가 안정하게 되면, 종결정(S)과 도가니(102)를 서로 역방향으로 회전시키면서 가만히 와이어(1)을 권취하여 종결정의 인상을 개시한다. 그 다음, 종결정에 생기는 슬립전위를 소멸시키기 위한 네킹 조작(necking operation)을 실시한다. 네킹조작을 슬립전위가 소멸하는 굵기, 길이까지 행하려면, 서서히 직경을 확대하여 단결정의 콘부(cone part)를 제조하고, 소망 직경까지 확대한다. 소망 직경까지 콘 직경이 확대하면, 단결정 잉곳의 일정 직경부(직통부)의 제작으로 이행한다. 이 때, 도가니의 회전속도, 인상속도, 챔버내의 불활성가스 압력, 류량 등은, 육성하는 단결정에 함유되는 산소농도에 맞추어 적조조정한다. 또, 결정 직경은, 온도와 인상속도를 조정하는 것에 의해 제어된다.

단결정 직통부를 소망 길이 인상하면, 이번에는 결정 직경을 축소하여 테일부(tail part)를 제작한 후, 테일선단을 실리콘 용액면으로부터 잘라내고 육성한 실리콘 단결정을 도프 챔버(110)까지 감아올려, 결정이 냉각하도록 한다. 단결정 잉곳을 취출할 수 있는 온도까지 냉각되면, 인상기로부터 취출하고, 결정을 웨이퍼로 가공하는 공정으로 옮긴다.

가공공정에서는, 먼저 콘부와 테일부를 절단하고 단결정 잉곳의 주위를 원통연삭하고, 적당한 크기의 블럭으로 절단가공한다. 그리고, 적당한 크기로 가공한 단결정 블럭을 슬라이서에 의해 슬라이스하여 웨이퍼상으로 한 후, 필요에 따라, 챔퍼, 랩핑 등을 실시하고, 또한 에칭에 의해 가공왜를 제거하여 태양전지 기관으로 되는 웨이퍼를 제작한다. 또, 이 때 동시에 기관수명 측정용 샘플 웨이퍼도 절출하여, 수명의 측정을 행하였다. 이 때 수명의 측정방법은, 다음과 같다.

1. 기관수명의 측정방법

1) 측정용 기관: 두께 2~3mm 또는 두께 250~400 μ m의 웨이퍼

2) 전처리조건: 슬라이스 웨이퍼를 HF : HNO₃ = 5% : 95%의 혼산으로 처리하고, 양면 슬라이스 손상층을 에칭제거한 후 세정을 행하고, 그 다음, 웨이퍼 표면에 AM(Air Mass) 1.5의 조건하에서 정향광을 30시간 조사한 후, HF로 표면의 자연산화막을 제거한다. 잇달아, 이오다인(iodine), 에탄올 혼합용액을 사용한 케미컬·패시베이션(chemical passivation)(CP) 처리를 실시하여, 결정표면의 캐리어 재결합을 저감한 것으로 한다.

3) 수명측정방법: 마이크로파 - PCD법(광도전도 감쇠법)을 이용해 기관 수명의 측정을 행한다.

또한, 상기 측정에서 이용한 것과 같은 결정으로부터 복수매의 웨이퍼를 절출하여 높은 변환효율 셀인 RP-PERC(Random Pyramid - Passivated Emitter and Rear Cell)형 태양전지를 제조하고, 태양전지의 변환효율을 측정하였다. 변환효율의 측정방법은, 다음과 같다.

2. 태양전지의 변환효율 측정방법

1) 셀 형상 : RP - PERC형 셀

2) 측정방법 : 25℃로 온도 조절된 측정구에 태양전지를 놓고, 할로겐 램프를 광원으로 한 솔라 시뮬레이터로 AM(에어 매스) 1.5의 조건하에서 정향광을 셀에 조사하고, 셀로부터 추출하는 것이 가능한 전압과 전류를 측정하여 태양전지의 변환효율을 산출하였다. 여기서, 본 발명에 의한 변환효율은, 하기 식으로 정의된 값을 말한다.

$$[\text{변환효율}] = [\text{셀 단위면적당 추출된 전력}] / [\text{셀 단위면적당 조사된 광 에너지}] \times 100(\%)$$

3. 저항율의 측정방법

저항율의 측정은 단결정으로부터 소정의 샘플을 추출하여, 질소분위기하 650℃, 20분의 도나 소멸 열처리를 행한 후 4점 탐침법을 이용하여 측정하였다.

이하, 본 발명의 구체적인 실시형태를 실시예 및 비교예를 들어서 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

먼저, 쇼크랄스키법에 의해 Ga를 첨가한 실리콘 단결정 잉곳의 제조를 행하였다.

먼저, Ga = 0.167g을 계량하고, 원료로 되는 다결정 실리콘과 함께 석영 도가니에 인입하였다. 이 때, 도가니에 인입한 다결정 실리콘 원료는 20kg이었다. 그 후, 히터를 승온하여 원료를 용융하고, 전 원료가 용융하면 종결정을 용액표면에 접촉시켜 이것을 회전하면서 인상하는 것으로 직경 4인치의 P형 단결정 잉곳을 제조하였다. 이 때, 석영도가니는 구경(직경)이 12인치인 것을 사용하였다.

여기서, 단결정 잉곳의 주요한 제조조건은, 이하와 같다.

인상속도 : 1.5~0.9mm/min까지 서서히 저하시켰다.

도가니 회전속도 : 9~21rpm의 범위에서 변화시켰다.

로내 분위기가스 : 아르곤가스를 20ℓ/min 챔버 상부로부터 용액면 방향으로 흘렸다.

로내압 : 챔버내의 압력은 20mbar로 하였다.

상기와 같은 제조방법 및 제조조건에 의해, 결정직경 4인치, 인상중량 18kg, 도전형 P형, 결정방위<100>의 Ga첨가 실리콘 단결정 잉곳을 제조하는 것이 가능하였다.

동일 조건으로 3분의 결정을 인상하고, 그 산소농도, 저항율, 기관수명을 측정한 결과, 산소농도는 $15 \sim 16 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 로 고산소였다. 또한, 저항율과 기관수명은 도 2에 나타내었다(흑색 구형 플롯). 3분의 결정 중 1분은 석영도가니로의 Ga 첨가량을 0.167g으로 하였다. 나머지 2분은 Ga 첨가량을 변화시켜, 3분의 결정에서 약 $20 \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항율 범위로 되도록 인상하였다.

도 2로부터도 알 수 있는 바와 같이, Ga를 첨가한 기관에서는 결정중 산소농도가 높은 것에 관계없이, 또한 저항율이 낮아도 기관의 수명저하는 거의 발견되지 않고, 안정한 특성을 나타내고 있는 것을 확인하였다.

다음으로, 상기에서 이용한 시료중 저항율이 낮은 것을 선택하여, 2cm × 2cm각 두께 250 μm 의 태양전지를 제작하고, 그 변환효율을 측정한 결과, 표 1과 같은 결과가 얻어졌다.

표 1에 나타난 바와 같이, 산소농도가 높은 웨이퍼를 이용한 것에 관계없이, 변환효율은 21.1%로 높은 값을 나타내고 있어서, 효율중계 광 에너지를 전기 에너지로 변환하고 있는 것을 알았다. 또한, 태양전지에 30시간 이상 광을 조사한 후의 변환효율도 거의 변화하는 일 없이, 초기값과 같은 21.1%로 안정한 변환효율을 나타내고 있다. 그러므로, Ga 도프기판을 이용한 태양전지는, 기판 산소농도가 높고 FZ법 혹은 MCZ법으로 제조한 저산소농도 기판 태양전지와 같이 양호한 특성이 얻어지는 것을 확인하였다.

[표 1]

	제조방법	성분 (도판트)	산소농도 ASTM'79 $\times 10^{17}$ atoms/cm ³	저항율 $\Omega \cdot \text{cm}$	셀 면적	변환효율	
						광열화 전 (%)	광열화 후 (%)
실시예 1	CZ법	Ga	15.2	3.4	2cm × 2cm	21.1	
실시예 2			15.2	0.4	10cm × 10cm	20.2	
비교예 1		B	10.4	0.8	2cm × 2cm	20.5	18.7
비교예 4			10.4	0.8	10cm × 10cm	19.8	17.9
비교예 2	MCZ법		1.20	1.2	2cm × 2cm	20.7	
비교예 3	FZ법		0.08	4.4	2cm × 2cm	21.0	

(실시예 2)

실제 Ga을 도프한 실리콘 단결정 기판을 이용하여, 실용가능한 대형 태양전지를 만드는 것이 가능한가를 확인하기 위해, 구경 18인치의 석영도가니를 이용하여 Ga을 도프한 직경 6인치의 CZ실리콘 단결정을 육성하고, 그 단결정을 이용해 태양전지로 되는 기판을 제조하였다.

그리고, 실리콘 단결정 태양전지로서, 10cm × 10cm각(셀 면적 100cm²), 두께 250 μm 의 태양전지를 제조하고, 그 변환효율을 측정하였다. 측정결과는, 표 1에 병기하였다.

표 1에 나타난 바와 같이, 정향광(fixed light)을 30시간 조사하기 전과 조사한 후에서의 변환효율이 거의 차이가 없고, 광열화는 거의 유발되지 않는다. 변환효율도 20.2%로 매우 양호한 값을 나타내었다. 즉, 고효율로 대형의 태양전지가 얻어진 것을 확인하였다.

(실시예 3)

실시예 2와 같이 Ga을 도프한 직경 6인치의 CZ실리콘 단결정을 복수본 육성하였다. Ga 농도가 높고 기판 저항율이 1.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 부분으로부터 복수매의 웨이퍼를 절출하여, 기판 수명을 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

도 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 갈륨 도프결정에서는 낮은 저항율에서도 수명의 저하가 적었다.

또한, 기판 저항율이 0.08 $\Omega \cdot \text{cm}$ ~ 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 부분으로부터 복수매의 웨이퍼(두께 380 μm)를 절출하여 2cm × 2cm각의 태양전지를 제조하고, 그 변환효율을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타낸다.

도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 저항율이 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ ~ 5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 결정을 이용해 제조된 태양전지는 비교적 높은 변환효율을 나타낸다. 특히, 0.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ ~ 2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 에서는 거의 20% 이상으로 높은 변환효율이 얻어졌다.

더욱이, 기판저항율이 0.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 로부터 1.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ 의 부분까지 두께 380 μm 의 웨이퍼를 복수매 절출하여 10cm × 10cm각의 태양전지를 제조하고, 그 변환효율을 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내지만, 대면적의 태양전지에서도 20% 이상의 높은 변환효율이 얻어졌다. 이들 태양전지는 정향광을 30시간 이상 조사해도 변환효율의 저하가 발견되지 않았다.

(실시예 4)

실시에 1에서 이용한 갈륨 도프 CZ결정의 저항율이 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 정도인 부분으로부터 웨이퍼를 절출하여, 웨이퍼에 1MeV의 전자선을 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 조사한 후, DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)측정을 행하였다.

DLTS측정의 결과를 도 6에 나타낸다. 도 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 갈륨 도프 결정(실선으로 표시)에서는 100~110K 부근에서 피크로서 표현되는 도너(donor)의 발생은 거의 검출되지 않는다. 더욱이, 갈륨 도프결정에서는 175K부근에서 피크로서 표현되는 수명을 저하시키는 재결합 중심(recombination center)이 대단히 조금밖에 검출되지 않았다.

DLTS가 측정된 결정에 가까운 부위로부터 절출한 웨이퍼(두께 $150\mu\text{m}$, $2 \times 2\text{cm}^2$)로부터 태양전지를 제작하고, 1MeV의 전자선을 조사하였다. 전자선의 조사량에 대한 전류의 감소비율을 조사하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었다.

도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 갈륨도프 결정에서는 전류의 감소비율이 작았다. 즉, 조사량이 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 에서도 20% 정도의 전류감소가 발견된 정도였다. 갈륨 도프결정으로부터 제조된 태양전지는, 전자선 조사에 의한 열화가 적고 우주용 태양전지로서 적합한 것이 확인되었다.

다음으로, 상기 실시예와 비교하기 위하여, FZ법, MCZ법, 및 CZ법 각각의 제조방법으로 제조한 일반적인 태양전지의 재료인 보론도프기판을 이용하여 태양전지를 만들고, Ga 도프기판을 이용한 태양전지와 비교하였다.

(비교예 1) CZ법으로 제조한 보론 첨가 실리콘 단결정

통상의 CZ법으로, 저산소농도로 되는 조건하에서, 직경 4인치의 단결정 잉곳을 저항율의 범위가 약 $20\Omega\cdot\text{cm} \sim 0.8\Omega\cdot\text{cm}$ 로 되도록 6분 인상하고, 산소농도, 저항율, 기판 수명을 측정하였다. 산소농도는, $10 \sim 15 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 의 범위였다. 또, 저항율과 기판수명은, 도 2에 나타난 바와 같이 되었다(백색 구형 플롯).

이 중 산소농도와 저항율이 가장 낮은 기판 웨이퍼로부터 $2\text{cm} \times 2\text{cm}^2$ 각, 두께 $250\mu\text{m}$ 의 태양전지를 제조하고, 광조사 전후의 변환효율을 측정하였다. 측정결과는, 표 1에 병기하였다.

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, CZ법으로 제조한 보론 도프 기판을 이용한 태양전지에서는, 산소농도가 낮아도 광열화에 기인한 발전효율이 1.8% 정도 저하하였다. 변환효율이 높고 성능이 안정한 태양전지를 얻는 것이 어려운 것을 알았다.

(비교예 2) MCZ법으로 제조한 보론 첨가 실리콘 단결정

MCZ법으로, 극히 저산소농도로 되는 조건하에서, 직경 4인치의 단결정 잉곳을 3분 인상하였다. 산소농도, 저항율, 기판수명을 측정하였다. 산소농도는, $1.0 \sim 1.8 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 로 매우 낮았다. 저항율과 기판수명은, 도 2에 나타난 바와 같이 되었다(백색 사각 플롯).

이 중 산소농도와 저항율이 가장 낮은 기판 웨이퍼로부터 $2\text{cm} \times 2\text{cm}^2$ 각, 두께 $250\mu\text{m}$ 의 태양전지를 제조하고, 광조사 전후의 변환효율을 측정하였다. 측정결과는, 표 1에 병기하였다.

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, MCZ법으로 제조한 보론 도프기판을 이용한 태양전지는, 극저산소이기 때문에 광열화는 거의 생기지 않았다. 그러나, MCZ법에 따라 극저산소에서 제조되기 때문에, 매우 높은 비용이 들었다. 또한, MCZ법에 있어서도, 고산소로 행하면 광열화가 생기는 것이 확인되었다.

(비교예 3)FZ법으로 제조한 보론첨가 실리콘 단결정

FZ법으로, 직경 4인치인 단결정 잉곳을 2분 인상하였다. 산소농도, 저항율, 기판수명을 측정하였다. 산소농도는 $0.1 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 이하로 거의 함유되어 있지 않았다. 또, 저항율과 기판수명은, 도 2에 나타난 바와 같이 되었다(삼각 플롯).

이 중 1분을 이용해, $2\text{cm} \times 2\text{cm}^2$ 각, 두께 $250\mu\text{m}$ 의 태양전지를 제조하고, 광조사 전후의 변환효율을 측정하였다. 측정결과는, 표 1에 병기하였다.

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, FZ법으로 제조한 보론도프기관을 이용한 태양전지에서는, 거의 산소가 함유되어 있지 않기 때문에, 광열화는 거의 일어나지 않는다. 그러나, 비용이 매우 높고, 대직경인 것을 얻기 어려웠다. 또한, 결정장도가 낮고, 내구성에 문제가 있었다.

(비교예 4) 보론첨가 CZ 실리콘 단결정으로부터 제조된 대형셀

Ga 대신 보론을 도프한 외는 실시예 2와 같은 식으로, 통상의 CZ법으로 직경 6인치의 실리콘 단결정을 제조하였다. 이 실리콘 단결정으로부터 10cm×10cm각, 두께 250 μ m의 태양전지를 제조하고, 광조사 전후의 변환효율을 측정하였다. 측정결과는, 표 1에 병기하였다.

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, CZ법으로 제조한 보론도프 기관을 이용해 대형 셀을 제조한 태양전지의 변환효율은, 광열화전에는 19.8%로 비교적 높았다. 그러나, 30시간의 정향광 조사후에는 광열화에 의해 17.9%까지 저하하였다. 따라서, 20% 이상의 안정한 변환효율을 얻는 것이 불가능하였다.

(비교예 5)

실시예 4와 비교하기 위해, 비교예 1에서 이용한 보론도프 CZ결정으로부터 웨이퍼를 절출하여 1MeV의 전자선을 3×10¹⁶/cm²조사한 후, DLTS측정을 행하였다.

DLTS측정의 결과를 도 6에 나타낸다. 도 6에 나타난 바와 같이, 보론도프 결정(파선으로 나타냄)에서는 100~110K 부근에서 피크로 표현되는 도나의 발생이 발견되었다. 또, 보론도프결정에서는 175K 부근에서 수명을 저하시키는 재결합 중심이 고밀도로 발생하였다.

DLTS가 측정된 결정에 가까운 부위로부터 절출한 웨이퍼(두께 250 μ m, 2×2cm각)로부터 태양전지를 제조하고 1MeV의 전자선을 조사하한 다음, 전자선의 조사량에 대한 전류의 감소비율을 조사하였다. 그 결과를 도 7에 병기하였다.

도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 보론도프 결정에서는 조사량의 증가와 함께 전류가 감소하고, 조사량이 5×10¹⁶/cm²에서 급격한 전류의 감소가 발견되어 발전이 정지되었다. 그것은, 캐리어의 재결합 중심으로 되는 깊은 준위형성에 따라 수명이 저하함과 동시에, 산소와 보론에 기인한 결함이 도나의 발생을 유기하고, 도나 농도의 증가와 함께 본래 P형인 결정이 n형으로 반전해 버리기 때문에 발전이 정지한 것으로 간주된다.

본 발명은, 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이고, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 유사한 작용효과를 제공하는 것은, 어느 것에 있어서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

예를 들면, 상기 실시형태에서는, 주로 통상의 쇼크랄스키법에 의해 Ga 첨가 실리콘 단결정을 제조하는 경우에 대해 설명했다. 그러나, 본 발명은 MCZ법에도 적용할 수 있다. 본 발명의 특허청구범위에 기재한 "쇼크랄스키법"에는, MCZ법도 함유되는 것이다. 즉, MCZ법에 있어서도, 대직경, 고산소의 실리콘 단결정을 얻기 위해서는, 본 발명에 따라 Ga를 도프하는 것이 유효한 것이다.

산업상 이용 가능성

상기한 바와 같은 본 발명에 의하면, Ga이 도프된 실리콘 단결정을 광열화가 없고 광 에너지의 변환효율이 매우 높은 태양전지의 재료로서 이용할 수 있으며, 대면적의 태양전지를 저비용으로 제조할 수 있어서, 수요의 확대를 이룰 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 사용한 CZ법에 의한 단결정 인상장치의 구성예를 나타내는 도이다.

도 2는 기관 저항율과 기관수명의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 3은 낮은 저항율에 있어서 기판 저항율과 기판수명의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 기판 저항율과 그 기판을 이용하여 제조된 태양전지의 변환효율과의 관계를 나타낸 그래프이다.

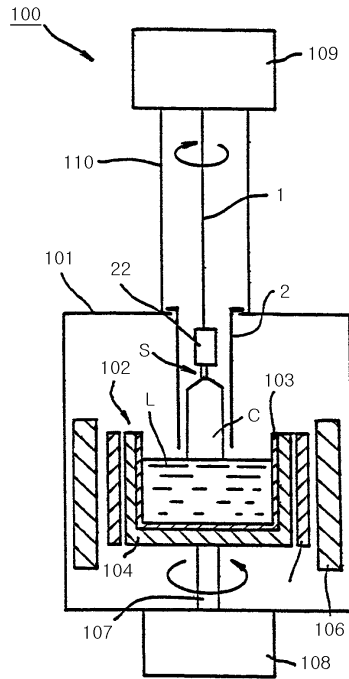
도 5는 기판 저항율과 그 기판을 이용하여 제조된 대면적 태양전지의 변환효율과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 6은 DLTS측정의 결과를 나타낸 도이다.

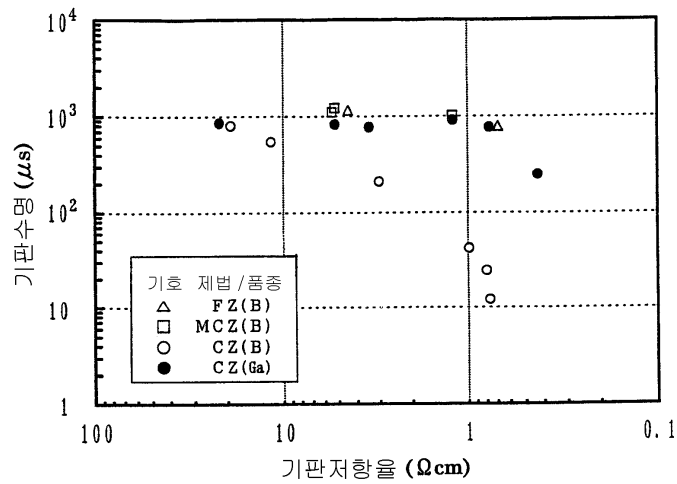
도 7은 전자선의 조사량과 태양전지에서 전류의 감소비율을 나타낸 도이다.

도면

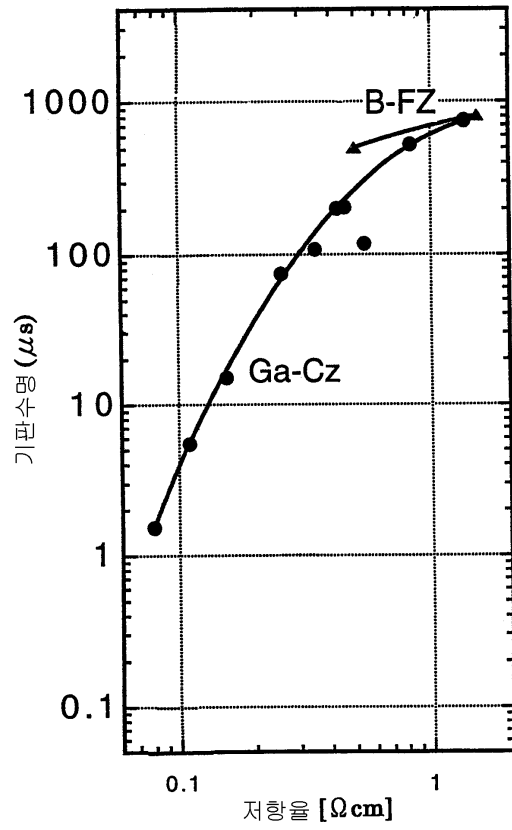
도면1



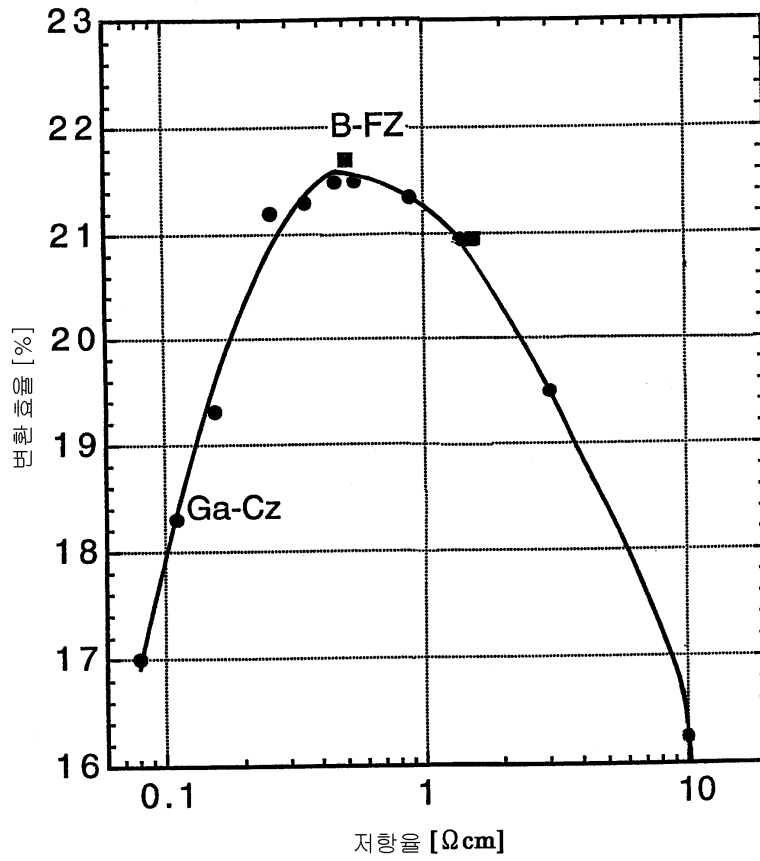
도면2



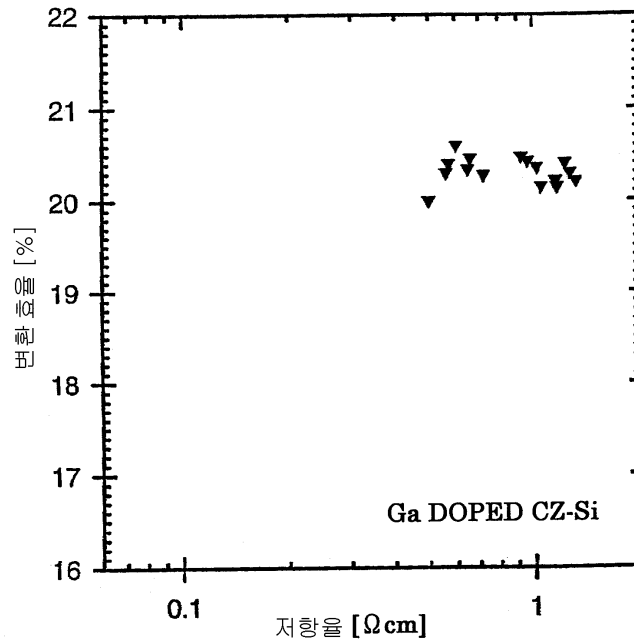
도면3



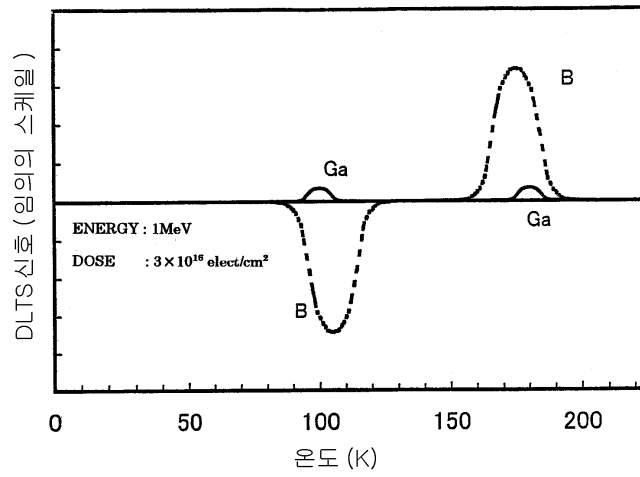
도면4



도면5



도면6



도면7

