

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
H01L 31/18

(45) 공고일자 1983년10월21일  
(11) 공고번호 특1983-0002294

(21) 출원번호	특1980-0003221	(65) 공개번호	특1983-0003804
(22) 출원일자	1980년08월14일	(43) 공개일자	1983년06월22일
(30) 우선권주장	066.368 1979년08월14일 미국(US)		
(71) 출원인	웨스팅하우스 일렉트릭 코오폰레이션 알. 브이. 가버트, 주니어 미합중국, 펜실베이니아주 15222, 피츠버어그시, 게이트웨이 센터, 웨스팅 하우스 빌딩		
(72) 발명자	뷰렌트 이. 올다스 미합중국, 펜실베이니아, 피츠버어그, 제임스타운 플레이스 1605 루보미라 에이. 올다스 미합중국, 펜실베이니아, 피츠버어그, 제임스타운 플레이스 1605		
(74) 대리인	이윤모		

심사관 : 강용복 (책자공보 제872호)

(54) 실리콘 전지의 PN 접합시 그 위에 단일 코팅을 형성하는 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

실리콘 전지의 PN 접합시 그 위에 단일 코팅을 형성하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제 1도는 본 발명에 따른 태양전지의 양호한 실시예의 절단면을 각략하게 도시한 단면도.

제 2도에서 제8도까지는 실험의 결과를 도시한 그래프.

[발명의 상세한 설명]

종래의 광전지인 태양전지의 PN 접합은 실리콘 기판에 붕소나 인을 확산시킴으로써 형성하였다. 실리콘 기판은 P 형이나 N 형으로 미리 도오프되며, 상반되는 형의 도펀트가 적합형성 과정에서 사용된다. 이러한 확산과정은 일반적으로 850℃~1100℃ 온도에서 아르곤이나 질소의 캐리어 개스로된 비산화 공기중이나 혹은 진공중의 증기속에서 확산된다.

태양전지의 제조공정에 있어서, 분리단계에는 태양전지가 훨씬 더 좋은 효율을 발휘하도록 그 표면에 4 분파 광파장 반사방지 필름을 부착할 필요가 생긴다. 반사방지고팅을 함으로써, 예를들어 50%이상의 전지효율을 증가시킨다. 이러한 광학적 코팅은 진공증착, 스퍼터링, 그외의 다른 기술에 의해 부착시킬 수 있다. 최근에 액체 응용방법에 의해 중합티타늄 이산화물 용액으로 원하는 두께, 굴절율을 가지는 광학적 코팅 부착방법이 제안되었다.

실리콘에 반사방지막을 부착시키는 것이 본 발명의 중요한 목적이다.

본 발명에 따른 실리콘면에 반사방지 코팅을 증착시키는 방법은 상기 실리콘면에 도펀트특성을 가지는 적어도 40%의 티타늄 코팅을 형성한 뒤, 도펀트의 확산온도 이상으로 코팅된 실리콘을 가열하는 단계로써 이루어진다.

본 발명의 또 다른 양상은 상기 방법에따라 조성된 실리콘 칩에 있다.

만일 반사방지고팅이 이루어면 붕소와 같은 도펀트 합성물로써 도우프된다면, 도펀트 원자는 반사방지 코팅이 증착되는 동안 접합을 형성하는 실리콘내로 확산된다는 것을 발견하였다. 그러므로, 단일조성 과정에서, 반사방지고팅과 PN 접합을 동시에 이루어질 수 있다. 본 발명에 따른 확산 및 접합형성 방법에 의해 실리콘 기판의 마스크링, 클리닝 등 제반과정의 수고를 절약할 수 있고, 실리콘의 도펀트를 확산하는 비싼 공정가를 절감할 수 있다. 또한 기대외로, 우리의 새로운 방법인 티타늄 재료의 광학적 코팅으로

확산된 실리콘내부에도펀트의 응축을 발견할 수 있었는데, 최적의 결과에 대한 이상적인 농도라고 생각 되는  $\text{Cm}^3$  당  $10^{19}$  개의 캐리어가 응축되었다는 것을 알게 된다(종래의 기술에서는 약  $10^{20}$  또는  $10^{22}$  개의 응축이었다). 이러한 고농도에 있어서, 접합부 두께는 캐리어가 접합부를 넘어가기전에 전하의 재결합을 방지하기 위해 결국 0.3-0.4 미크론으로 제한되어야 했다.

본 발명의 기술로 실리콘내의 도펀트가 낮은 응축으로 형성되기때문에, 접합부두께의 조절은 덜 한정되고, 1미크론 정도의 두께는 허용될 수 있다.

본 공정의 또 다른 장점으로 매우 균일한 도펀트 확산 및 접합부 두께는 커다란 소자 측, 광전지 또는 그외의 것에 전용될 수 있다는 것이다. 이것은 도펀트의 확산이 광파장 이하의 두께로 균일하고 분자레벨의 함성이 균질하게 만든 광 필름으로부터 야기된다는 사실에 기인한다. 본 공정의 또 다른 장점은 기판에 알맞게 한정된 영역위에서 다중 도펀트 통합과 확산은 기판을 마스크함이 필요없이 단일 공정 단계에서 얻어질 수 있다는 것이다. 이것은 오직 상기 영역위에 용액을 인가함으로써 이루어진다.

이제 본 발명의 실시예를 도면을 참조로하여 상세히 설명한다. 제 1도를 참조하면, 실리콘 웨이퍼(1)는 P 층(2) PN 과 접합(3) 그리고 N층(4)로 구성되었으며, P층에 부착된 그리드(6)와 N 층에 부착된

그리드(5)로부터 전기가 유출된다. 일광에 노출된 웨이퍼(1)의 표면에는 약  $\frac{1}{4}$  광 파장의 두께와, 기판의 굴절율의 제곱근에 해당하는 굴절율을 가지는 본 발명에 따른 반사방지고팅(7)이 있다. 그 코팅은 광원으로 다시 반사되는 빛을 감소시켜 태양전지의 효율을 증진시킨다. 입사된 빛이 전자를 P층에서 N층으로 이동시키게하여 전류를 발생한다.

본 발명에 사용된 실리콘 재료는 어떠한 크기의 실리콘이라도 사용될 수 있지만, 상용으로 구할 수 있는

폭이 약  $\frac{1}{2}$  ~1inck, 직경이 약 2~10cm인 침형태의 웨브(web)실리콘을 이용한다. 또한 실리콘의 두께는 약 5-10mil(mil)이다. 도우프 되지않은 실리콘이 사용된다면, PN 접합을 형성하기 위해 실리콘의 한 표면으로부터 P 층을 확산하고 그반대 표면에서 N층을 확산하는 것이 필요하다.

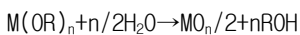
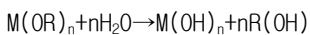
그러나 상반되는 도펀트를 실리콘 내부로 한번에 확산시켜 PN 접합을 형성할 수 있기때문에 P형이나 N형 도펀트로 미리 도우프 된 실리콘 내부로 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에서 P 형 도펀트인 붕소를 사용하는 것이 효과적임이 발견되었으므로 인으로 도우프한 N 형 실리콘이 사용되었다.

도펀트는 금속 알콕사이드에서 유도된 용액으로서 실리콘에 확산된다. 선구물질용액은 순수 타타늄산화물 용액이며, 이는 티타늄 알콕사이드의 중합과 부분적인 가수분해부터 유도된다. 이 용액의 제조방법은 미합중국 특허원 제 931,346호에 상세히 기술되었다. 용액을 제조하는데 사용되는 알콕사이드는 일반적인 화학구조식으로 표기하면  $\text{M(OR)}_n$  이다. 이 구조식에서 'M'은 금속이온을 나타낸다. 이 이온은 상업용으로 가장 중요한 티타늄의 이온이며, 또한 탄탈이온이 될 수 있다. 본 발명에 있어서, 코팅의 전어도 40%는 티타니아여야 한다. 나머지 25% 이상이 규산이고, 15% 이상은 알콕사이드나 그 혼합물로 구성되는 또다른 금속산화물이 될 수 있다. 이러한 알콕사이드는 코팅의 굴절율을 변화시키기 위해 티타니아에 포함될 수 있다. 구조식에서 소문자 n 은 M이온의 원자가이며, 3가에서 5가까지 변할 수 있다. R 기는  $\text{C}_1$ 에서  $\text{C}_6$  사이의 알킬기이다. 각 R기는 그것이 통상 같은 것이라도 원한다면 독립적으로 선택될 수 있다. R기는 이러한 알콕사이드가 상업적으로 유용하고 비싸지 않기 때문에 에틸기, 부틸기 또는 이소프로필기를 이용한다. 또한 본 발명의 범위내에서, 물과 혼합한 알킬기로부터 형성된 알코올도 유용하다.

코팅용액을 제조하기 위해 사용되는 알코올은 알코올이 건조된 것이거나 또는 알코올의 수분 함유가 적은 것과 알콕사이드와 반응하지 않는한 어떠한 액체용매나 알코올이라도 유용하다. 고급 알코올은 두꺼운 필름을 제조하는데 사용된다.

알코올은 알콕사이드의 가수분해로 조성된 것과 같은 알코올이 될 필요도 없고, 상이한 접착성을 얻기 위해 다른 알코올을 사용함이 바람직하다. 사용한 알코올의 총량은 등가 산화물을 기준해서 약 0.1-15중량 %의 고체함량을 가지는 용액을 조성하기에 충분해야 한다. 동일한 정도의 가수분해에 대해 고체함량이 더 높아지면 용액이 겔 상태로 변하며, 고체함량이 더 낮아지면 탭탁치 않게 얇은 코팅이 생성되는 결과를 낳는다. 여기서 양호한 고체함량은 등가산화물을 기준할 때 약 2-8중량 %가 된다. 또 다른 방법으로, 최대의 함량은 최종용액의 리터당 약 1몰의 알콕사이드다.

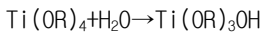
일반적으로, 금속 알콕사이드가 물과 접촉할 때 격렬하게 가수분해 되어, 아래의 화학반응식에 표시된 바와 같이 산화물과 히드록사이드를 형성한다.



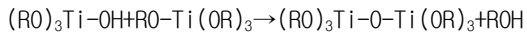
산화물이나 하이드록사이드 형성은 가수분해 동안에 알콕사이드의 성질에 의존한다. 그러나, 이러한 경우 함성물질은 미립자 상태로 침전하여 코팅에는 적합치 않다. 티타늄과 탄탈륨의 알콕사이드는 특히 불충분한 물의 가수분해하에서도 침전을 형성하며, 이 침전의 형성은 정상상태하에서는 방지할 수 없다. 그러나 미합중국 특허원 제 931,346호에는 연속되는 산화망 구조로 중합될 수 있는 이러한 알콕사이드로부터의 용해성 중간재의 제조법이 기술되어있다. 침전형성과 자체응축은 이러한 알콕사이드의 가수분해 동안에 통상 발생하며, 이는 약간의 OR 기가 분자구조내에 남아있는 곳에서 가수분해되는 동안 분자 상호 작용을 주의깊게 조정함으로써 방지할 수 있다. 이것은 첫째로 물의 양과 시스템의 희석도의 조절에 의해 행해지고 둘째로 어떤 산의 임계량의 존재를 조절함에 의해 행해진다.

물 또는 알콕사이드가 알코올로 희석되기 때문에, 알콕사이드와 물분자의 상호 작용이 알콕사이드분자의 완전한 가수분해가 일어나지 않은 최소임계치로 감소하며, 그 발생은 이산화티타늄으로 침전된다. 제 1

반응은 침전되지 않는 부분적으로 가수분해된 알콕사이드를 발생한다.



부분적으로 가수분해된 알콕사이드 분자는  $\text{Ti(OR)}_2(\text{OH})_2$ 와  $\text{Ti(OR)}(\text{OH})_3$ 를 포함하고, 그런 다음 다른 알콕사이드 분자와 중합을 형성한다.



이것은 다른 부분적으로 가수분해된 티타늄과 다시 반응할 수 있다. 알킬기가 중합체내에 있기 때문에 알코올내에 용해성으로 남는다. 중합체를 용해성으로 유지하기 위해 모든 알콕사이드 결합이 가수분해가 될 필요는 없다. 그러므로, 첨가된 물의 양은 매우 중요하다. 만일 그 양이 알콕사이드의 1몰당 1.7몰 불보다 적다면, 코팅은 영구히 혼탁하게 되고, 만일 알콕사이드의 1몰당 물의 양이 8몰보다 크다면, 용액은 대충 빨리 겔상태로 된다. 양호하게, 물의 양은 알콕사이드의 1몰당 1.8-2.2몰로 되어야 한다.

용액을 제조하는데 있어서, 먼저 알코올과 그들중 하나나 둘이 희석됨이 없이 물과 알콕사이드의 접촉을 피하는 것이 아주 중요하다. 그렇지 않으면 침전이 접촉점에서 형성된다. 비록, 물과 알콕사이드 둘다 혹은 둘중에 하나가 먼저 알코올로 희석될 수 있지만, 물을 희석하고 그런 다음 알콕사이드를 물-알코올 혼합물을 혼합하는 것이 바람직하다. 알콕사이드의 1몰당 사용된 알코올의 양은 최소 600cc가 되어야만 한다. 그러나 제일 적합한 희석의 범위로는 알콕사이드의 몰당 2-8리터 알코올이 좋다.

물과 알콕사이드가 알코올 희석계에서 접촉하기 시작할 때, 그 희석계는 혼탁하게 변한다. 분리된 분자 입자의 농도를 지시하는 이러한 혼탁성은  $\text{HNO}_3$  또는  $\text{HCl}$  산의 적어도 0.014몰을 유입시킴으로써 방지할 수 있다. 만약 알콕사이드와 혼합하기 이전에 물-알코올용액에 산이 유입된다면, 이러한 혼탁은 전혀 발생하지 않으므로 이것이 산을 유입하는 양호한 방법이다. 산은 혼합이 일어난 후 어느때든지 첨가될 수 있고, 혼탁한 슬러리(slurry)를 맑은 용액으로 전환시킬 수 있다. 그러나 만일 알콕사이드의 1몰당 0.1 몰 이상의 산이 사용되었다면, 용액의 용해도가 감소되고 여러날이 경과한 후에 혼탁하게 변한다. 여기서, 비록 모든 산을 시험해 보지는 않지만, 시험중에 유용한 유기산은 나타나지 않고 오직 염산과 질산인 무기산만이 효과적인 것으로 판명되었다.

도판트 합성물질은 알콕사이드 용액에 직접 첨가될 수 있지만 도판트 합성물질을 포함하는 별개의 용액을 마련하는 것이 좋다. 도판트 합성물질은 P형이나 혹은 N형도판트의 합성이다. 가장 일반적인 N 와 P형 도판트는 인과 붕소이며, 그것이 가장 유효하지만 예를들어, 알루미늄이나 혹은 비소와 같은 다른 도판트의 사용도 가능하다. 붕소는 가장 효과있게 작용하기 때문에 가장 양호한 도판트로 간주되고 있다. 용액은 예를들어 알콕사이드 또는 산과 같은 도판트의 화합물로 조성된다.  $\text{C}_1$ 에서  $\text{C}_4$  까지의 알콕사이드가 양호하다. 이러한 화합물은 붕소 트리메톡사이드, 붕소 에톡사이드, 붕소 트리이소프로폭사이드, 인펜타부톡사이드, 인펜타에톡사이드, 인펜타메톡사이드 등으로 조성되었다. 특히 우선적인 세화합물은 붕소 트리메톡사이드,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , 붕산 및 인산이다. 어떠한 도판트 화합물이 사용되든간에 그것은 알콕사이드 용액과 경용할 수 있어야만 한다. 즉, 금속 알콕사이드와 반응하거나 혹은 용해에 의해서 선구물질 용액으로 되어야하며, 침전을 형성하지 않아야 한다.

알콕사이드 용액이 건조될 때, 도판트원자, 붕소 또는 인이 PN 접합을 형성하는 실리콘으로 이동한다. 만일 도판트가 알콕사이드에서 첨가되면 알콕사이드의 1몰당 1.0-1.5몰 물로 불충분한 가수분해를 하여 증발을 방지한다. 그러나, 만일 기저용액이 충분한 수산기를 포함하면 이것은 필요치 않다. 용액의 나머지는 알코올로 조성된다. 총용액중의 알코올 농도는 필름의 두께를 조절하지만, 도판트 용액에 있어서는 특별히 중요하지 않고 도판트 화합물의 용액은 원하는대로 99%이상의 알코올이나 알코올을 포함하지 않는다. 도판트 화합물이나 도판트 자신의 화합물의 용액은 알콕사이드 용액과 혼합된다. 이 최종용액은 금속 알콕사이드 및 도판트의 총무게를 기준하여 약 10-30중량 %의 도판트 화합물을 포함한다. 30% 이상을 포함하는 것은 코팅의 굴절율을 변화시키는데 유용하다. 10% 이하에서는 실리콘의 도판트 농도를 감소시키지만 어떤 환경하에서는 바람직하다.

일단 제조된 용액은 용액의 점성도의 안정과 가공하는데 중합을 허용하도록 몇시간동안 시효시킨다. 용액은 이 단계에서 맑아야만 한다. 맑은 용액은 현탁이나 침전이 없는 단일의 지속적인 형상을 나타낸다. 용액으로 코팅은 형성하기 위해, 용액은 실리콘 기판위에 인가된다. 딥핑(dipping), 스프레이(spraying), 프린팅(printing), 페인팅(painting), 스펀잉(spinnig) 혹은 다른 적당한 액체 용방방법에 의해 적용시킬 수 있지만 딥핑과 스펀잉은 대량 생산하기에 가장 적합한 방법이다.

티타니아 코팅에서 실리콘에 도판트를 확산하는 것은 어떻게 티타니아 코팅이 형성되는가에 관계 없이 본 발명의 범주에 있다고 간주된다. 비록, 우선적인 방법이 본문에 기술되었지만, 코팅은 다른 형태의 용액 혹은 수증기 침전으로부터 형성된다. 예를들어  $100\text{cm}^2$ 보다 더 넓은 큰면적 위의 극히 균일한 코팅이 수증기 침전 코팅과는 다르게 쉽게 얻어질 수 있다.

태양전지에 반사방지코팅을 하기 위해서, 기판은 웨이퍼나 연속적인 스트립 형태의 실리콘을 사용한다. 실리콘의 표면은 태양 에너지의 35038%를 반사한다. 반사된 에너지는 전환공정에 이용할 수 없으므로, 전체효율은 반사 방지코팅이 인가되지 않으면 감소되게 된다. 반사방지 코팅은 외부환경에서 매우 투명하고 안정되어야만 한다. 반사 방지코팅의 두께와 굴절율은 원하는 파장의 범위에서 반사방지가 이루어 지도록 프레셀빌(Fresnell) 방정식에 의해 기술된 광조건에 일치하여야 한다. 실리콘 전지로부터 최소의 반사광은 약 2.0의 굴절율을 가지고 약  $750\text{Å}$  인 1/4 광파장 두께의 반사방지 코팅을 사용함으로써 얻어질 수 있다.

그러므로, 가판내에 적당한 붕소를 확산하고 접합 깊이를 형성하는 열처리의 마지막 단계에서 코팅은 상기의 광학적 조건에 만족하여야 한다. 코팅이 이러한 열처리에 의해 영향을 받기 때문에, 열처리후에 초기 구성 및 두께는 굴절율 2와  $750\text{Å}$ 의 두께가 주어지도록 제작되어야 한다.

만약, 사용된 붕소 또는 인 도판트가 약 850℃에서 1100℃ 사이에 있다면, 850℃보다 낮은 온도에서는 실리콘에서의 붕소의 확산이 매우 낮아지고, 1100℃보다 고온일 때는 실리콘의 질이 저하되기 시작하므로 양호한 온도범위는 약 850℃-1100℃이며 900℃의 온도가 최적적이다. 점화는 실리콘이 산화되는 것을 방지하기 위하여 불활성가스인 아르곤이나 질소 또는 진공중에서 행해져야 한다. 열처리후에 생성된 필름은 수 Å 두께의 균질한 연속성을 가지면, 기판위에 끈질기게 부착되어 있다.

예를들어, 상기 적절한 캐리어 농도와 접합깊이는, 진공중에서 약 45분간 900℃로 붕소를 확산시키고 N형 실리콘(10-20 $\Omega$ )에 적용하여 광전지의 제조에 응용된다. 제 2도는 이산화티타늄을 기저로한 반사방지 선구물질 용액속에 붕소 농도의 함수로써 열처리의 마지막 단계에서의 코팅의 굴절율을 도시한 것이다.

제 2도에서 알 수 있는 것처럼, 50%의 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 넘어 굴절율 2.0에 가깝게 되는 이러한 열처리는 선구물질 용액에서 적용되어야 한다. 비록, 40%이상의 높은 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도에서도 이루어질 수 있지만, 이런 경우의 코팅은 혼탁해지고, 화학적 및 주위의 환경에 대한 저항이 저감된다는 것을 인식해야 한다. 그러므로, 도판트 농도의 적당한 범위는 1%-50%이다. 코팅의 굴절율을 2.0으로 조절하기 위한 양호한 방법은 붕소의 첨가를 30% 이하로 제한하고 SiO<sub>2</sub>와 같은 낮은 굴절율을 가진 또 다른 성분을 첨가시켜 굴절율을 낮게만 드는 것이다. SiO<sub>2</sub> 성분은 역시 알콕사이드에서 첨가되거나 혹은 도판트 도입과 유사한 부분적으로 가수분해된 알콕사이드로부터 첨가될 수 있으며 상기 기술은 미합중국 특허출원 제 931,346호에 기술되어 있다. (제 2도에서 7도까지의 데이터는 실시예 1에서 기술된 과정을 사용함으로써 얻어질 수 있다).

다음의 표는 제 3도에 그래프로 도시되었는데, 진공중 900℃에서 약 45분동안 티타니아 기저의 반사방지 코팅에 나타난 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도판트 총량의 함수로써 굴절율을 약 2로 낮추기 위한 등가 SiO<sub>2</sub>의 총량을 나타낸다.

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (중량 %)	SiO <sub>2</sub> (중량 %)	TiO <sub>2</sub> (중량 %)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (중량 %)	SiO <sub>2</sub> (중량 %)	TiO <sub>2</sub> (중량 %)
10	25	65	40	5	55
20	15	65	50	3	47
30	10	60			

금속 산화물 코팅의 굴절율을 조절하기 위한 추가적인 기술은 미합중국 특허출원 번호 제 931,346호를 참조하면 된다.

900℃진공중에서 한시간 동안 열처리를 한 N형 실리콘 기판(10 $\Omega$ 의 저항)에서의 접합깊이, 확산저항캐리어 농도의 양이 반사방지 코팅에서 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>농도의 함수로써 다음의 표에따라 제4도, 제5도 및 제6도에 도시되었다.

반사방지 코팅의

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 중량(%)	cm <sup>2</sup> 당 캐리어농도	접합깊이( $\mu$ )	확산저항
10%	1×10 <sup>13</sup>	0.40	2.6×10 <sup>2</sup>
20%	3×10 <sup>13</sup>	0.70	0.8×10 <sup>2</sup>
30%	3×10 <sup>15</sup>	0.75	0.8×10 <sup>2</sup>
40%	3×10 <sup>15</sup>	0.75	
50%	3×10 <sup>16</sup>	0.75	0.8×10 <sup>2</sup>

이러한 표의 중요한 의미는 첫째, 종래의 유리코팅에서 행해진 붕소 확산과는 달리 20중량% 이상의 붕소 농도는 캐리어 농도나 접합 깊이에 영향을 미치지 않는다는 것이다. 둘째, 더 중요한 것은 캐리어 농도가 20중량% 이상의 반사방지 코팅에 포함된 붕소에 관계없이 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> 범위의 값에서 안정된다는 것이다. 이것은 바람직 하지 않는 재결합 효과와 캐리어 농도의 증가에 따른 양호한 도전율이라는 두가지의 상반되는 요인사이에서 최적의 밸런스를 나타내는 값이되기 때문에 중요하다. 본 발명의 코팅은 이러한 특성 때문에 본 발명의 방법으로 안정된 캐리어 농도를 가지고 더 깊은 접합을 얻을 수가 있다.

캐리어 농도에 대한 시간 효과는 900℃에서 선형적으로 나타난다. 다음의 표 A의 데이터를 도시한 제 7도는, 진공중의 900℃에서 10%의 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 도우프된 반사방지 코팅을 위해 N형 실리콘(10 $\Omega$ 의 저항)에 있어서 접합깊이와 캐리어 농도에 대한 가열(bake) 시간의 영향을 나타낸 것이다.

[표 A]

시간	cm <sup>2</sup> 당 캐리어농도	접합깊이( $\mu$ )	표면저항
15분	$7 \times 10^{14}$	0.23	$250 \times 10^2$
30분	$1.5 \times 10^{15}$	0.16	$10 \times 10^2$
45분	$2.3 \times 10^{15}$	0.42	
60분	$1.0 \times 10^{15}$	0.45	$2.6 \times 10^2$

이것은 접합깊이가 열처리 시간에 의해 정밀하게 조정될 수 있다는 것을 도시한다.

[실시에 1]

3.5중량 퍼센트 당량  $TiO_2$  함유용액은 1.5g  $H_2O$  와 130mg(4방울)의  $HNO_3$ 가 건성 에틸 알코올 90g에 첨가됨으로써 제조된다. 그런 다음  $Ti(OC_2H_5)_4$ 의 10g이 또 첨가되고 혼합되어 맑은 용액이 생성된다.

부분적인 가수분해 형태로된 트리메칠 붕산염을 함유하는 그리고 10중량 퍼센트 당량 산화 붕소를 함유하는 또 다른 맑은 용액은 23g의 건성 에틸 알코올에 2g의 물을 첨가함으로써 제조된다. 이러한 트리메칠붕산염 10g에 첨가되고 혼합된다. ( $H_2O$  1.5몰 이상이 붕소 알콕사이드 1몰에 혼합될 때 침전물이 생성한다).

이들 두 티타니아와 붕소용액으로부터 10, 20, 30, 40 및 50중량 퍼센트 당량  $Ba_2O_3$  함유용액은 적당한 비율로 그들을 간단히 혼합시킴에 의해 제조된다.

이러한 용액은 2000rpm의 회전속도로 5cm 실리콘 웨이퍼위에 코팅된다. 그런 다음, 이러한 웨이퍼는 진공상태에서 60분동안  $900^\circ C$ 로 가열된다. 코팅의 굴절율, 캐리어 농도, 접합깊이 및 확산저항이 측정되어 아래의 표에 도시하였다.

$B_2O_3$ 중량(%)	코팅의 굴절율	cm <sup>2</sup> 당 캐리어농도	접합깊이( $\mu$ )
10	2.47	$1 \times 10^{15}$	0.40
20	2.26	$3 \times 10^{15}$	0.70
30	2.14	$3 \times 10^{15}$	0.75
40	2.03	$3 \times 10^{15}$	0.75
50	2.04	$3 \times 10^{15}$	0.75

[실시에 2]

붕소를 여러가지 양으로 도우핑하는 것에 있어 실시예 1에서 보여진 코팅의 여러 굴절율은 실리콘의 반사방지 코팅을 위해 프레셀 방정식의 조건을 만족시키도록 2까지 감소될 수 있다.

10%의 실리카 함유용액은 테트라에틸실리케이트  $Si(OC_2H_5)_4$ 를 에탄올내의 1.8몰 물로 가수분해함으로써 제조한다. 이 용액과 실시예 1에서 기술된 티타니아와 붕소의 용액을 사용하는 것으로서 다음과 같이 반사방지 코팅용액이 제조된다. 21g, 10중량% 당량  $B_2O_3$  함유용액과 10.4g, 10중량% 당량  $SiO_2$  함유용액이 150g의 건성에탄올에 첨가된다. 1.5g의  $H_2O$ 와 130mg(4방울)의  $HNO_3$ 가 또한 도입된다. 혼합된 후 10g의  $Ti(OC_2H_5)_4$ 가 첨가되고 혼합된다.

이 용액은 70%의  $TiO_2$ , 20%의  $B_2O_3$  및 10%의  $SiO_2$ 에 의해 조합된 총 5중량 퍼센트 당량 산화물을 포함한다. 그 다음, 이 용액은 1과 1/2인치 실리콘 웨이퍼위에 1000rpm회전으로 코팅되고, 45분 동안 진공속  $900^\circ C$ 에서 열처리된다.

스펙트럼의 반사곡선 측정이 가능하며 제 8도는 실리콘 위에 이상적인 단일 반사방지 필름층이 생성되어 요구하는 굴절율 및 두께에 합치하는 것을 표시하는 코팅의 스펙트럼 반사율을 도시한 것이다.

붕소 확산측정이 행해졌을 때, 이 샘플은 약  $3 \times 10^{19}$ 의 캐리어농도와 약 0.5의 접합깊이를 가진다는 것을 알게되었다. 접합두께와 캐리어 농도는 전체 샘플위에서 극히 균일하다.

[실시에 3]

실시예 2가 티타니아의 수산기와 재반응하는 가수분해 되지 않는 테트라에틸 실리콘을 사용하여 재반복된다. 그 결과는 용액의 점도가 다르다는 것을 제외하고는 비슷하다. 1/4 광파장 두께를 얻기 위해 적용의 속도에 있어 조정이 요구된다.

[실시에 4]

실시예 2가 티타니아의 수산기와 다시 재반응하는 가수분해되지 않는  $B(OCH_3)_3$ 를 사용하여 재반복된다. 그 결과는 용액의 점성도가 약간 다른 것이기 때문에 코팅의 적용이 약 800rpm으로 다르다는 것만을 제

외하고 비슷하다.

[실시에 5]

실시에 2가 티타늄이소프로폭사이드  $Ti(OC_4H_9)_4$  및 티타늄 이소프로폭사이드  $Ti(OC_3H_7)_4$ 를 사용하여 반복된다. 또한, 여러가지 다른 알코올이 사용되었다.

결과는 유사하다.

[실시에 6]

10%당량  $B_2O_3$ 가 도우프된 티타니아 반사방지 코팅용액은 실시에 2에 기술된 것처럼 제조된다. 이 용액은  $0.001\Omega \cdot cm$ 의 비저항을 갖는 N형 실리콘 웨이퍼에 100rpm으로 인가된다. 샘플은 여러시간동안 진공중의  $900^\circ C$ 에서 가열되었다. 이러한 조성과 열처리를 위한 캐리어농도에 대한 시간의 효과, 접합두께표면저항은 표 A와 제 7도에 도시되었다.

[실시에 7]

실시에 6이 20%의 붕소로써 반복된다. 접합두께는 50분 동안 구워진 후 0.50, 60분 동안 구워진 후 0.75가 되는 것을 알 수 있다.

[실시에 8]

3.5중량%의  $TiO_2$  알콕사이드 선구물질용액이 실시에 1과 같이하여 제조되었다.  $TiO_2$  농도를 기초로  $P_2O_5$ 의 15중량% 당량을 얻기 위해 인산이 이 용액에 첨가되었다. 용액은 비저항  $0.001\Omega \cdot cm$ 를 갖는 붕소로 도프된 실리콘 웨이퍼에 인가된다. 웨이퍼는 1000rpm의 회전과  $1050^\circ C$ 로 한시간 동안 질소중에서 열처리된다. 여기서 우수한 반사방지 코팅이 형성되었다. 제조중에 시험한바 적정의 인이 확산되었다.

[실시에 9]

실시에 8이 10%의 인이 트리에틸 인 용액으로부터 도입된 것을 제외하고는 반복된다. 접합은  $1000^\circ C$ 에서 형성되고, 인을 도우핑하여 우수한 반사방지 코팅이 생성되었다.

[실시에 10]

기저용액으로서 티타늄 대신에 탄탈늄 알콕사이드가 사용되고 실시에 1에서와 같이 10%의  $B_2O_3$ 로 도우프된다. 붕소로 확산시키고 반사방지코팅이 생성되었다.

[실시에 11]

5%산화물을 함유한 용액은 실시에 2에 기술된 바와 같이 70%의  $TiO_2$ , 20%의  $B_2O_3$  및 10%의  $SiO_2$ 로 조성하여 제조되고 이 용액은 1000rpm 회전에서  $10-12\Omega$ 의 저항을 가진 N형 실리콘 웨이퍼(직경 100cm)위에 코팅된다. 샘플은  $900^\circ C$ 에서 45분동안 열처리되고  $1cm^2$ 면적의 광전지로 분할된다. 다음의 표에서 불안정한 광전지의 성질을 알 수 있다.

다음의 표를 참조하면, 샘플번호 4는 어떤 관점에서 결함이 있다. 다음의 표에 기재된 것 이외에 최적조건하에서 얻어지는 것 또한 높은 효능을 가질 수 있다고 믿어진다.

샘플	단락회로 전류 밀리 암페어	개방회로 전압	최대전력점	역방향류 전류	이상적 제	직렬저항	필(fill) 계 수	효능	개방회로시 역 최대 시간
표준	21.90	.562	19.67	-6.096	2.12	-1.27	.737	9.60	.00
1	24.60	.515	22.57	-7.837	1.38	.60	.734	9.83	5.60
2	24.60	.515	22.68	-8.289	1.29	.76	.738	9.89	5.60
3	24.60	.515	22.46	-7.442	1.47	.45	.729	9.77	5.20
4	22.20	.511	16.81	-3.914	3.77	1.97	.503	6.03	.10
5	22.80	.516	20.84	-7.458	1.48	.32	.735	9.15	4.55

## (57) 청구의 범위

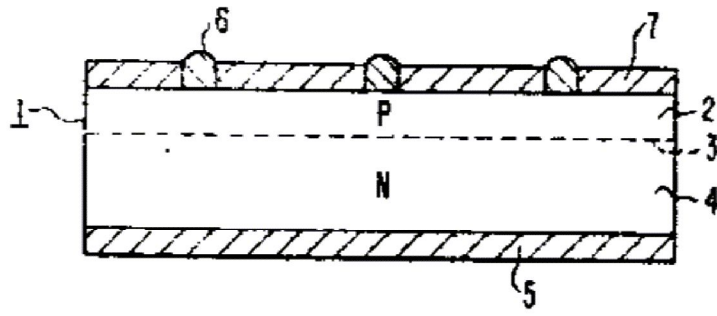
### 청구항 1

광 전지의 제조과정중에 실리콘 표면이 반사방지성을 갖도록 코팅을 인가하는 과정을 포함하는 실리콘위에 반사방지 코팅을 인가하는 방법이 있어, 상기 코팅은 도펀트 특성을 가지는 적어도 40%의 티타니아로 구성되고, 상기 실리콘에서 PN 접합을 형성하기 위해 도펀트의 확산온도 이상으로 코팅된 실리콘을 가열하는 단계로 특징지워지는 실리콘 전지의 PN 접합시 그 위에 코팅을 형성하는 방법.

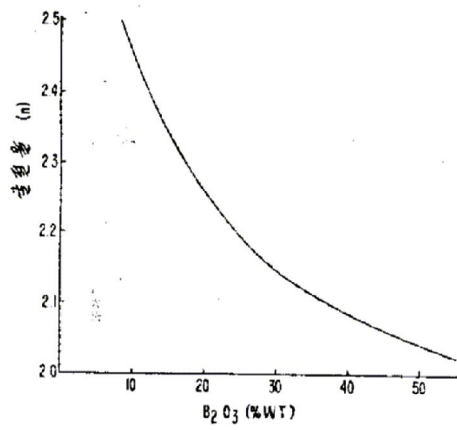
### 도면



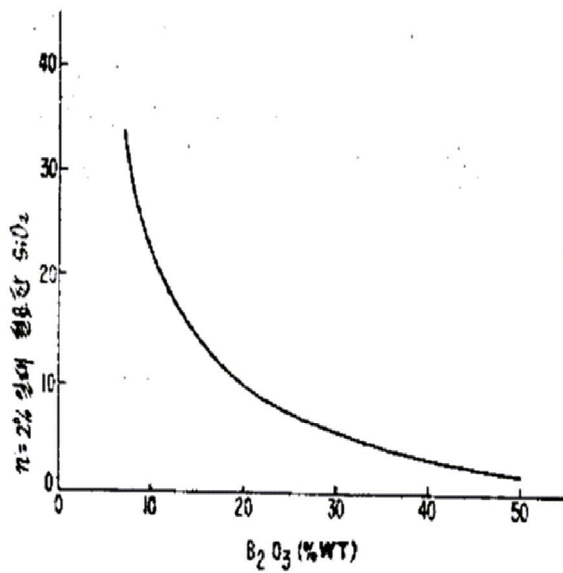
도면1



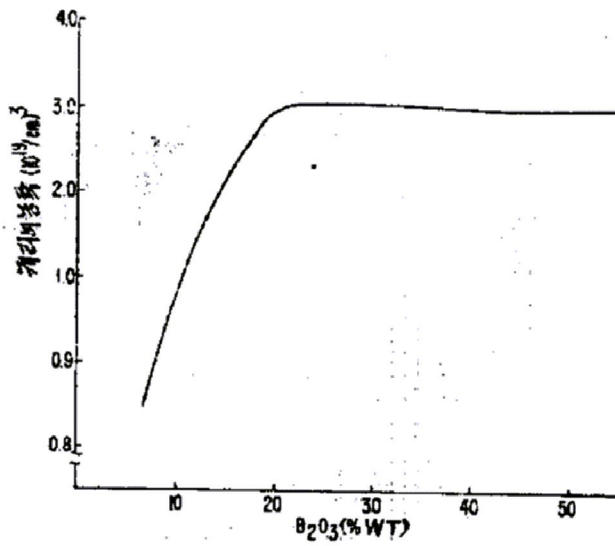
도면2



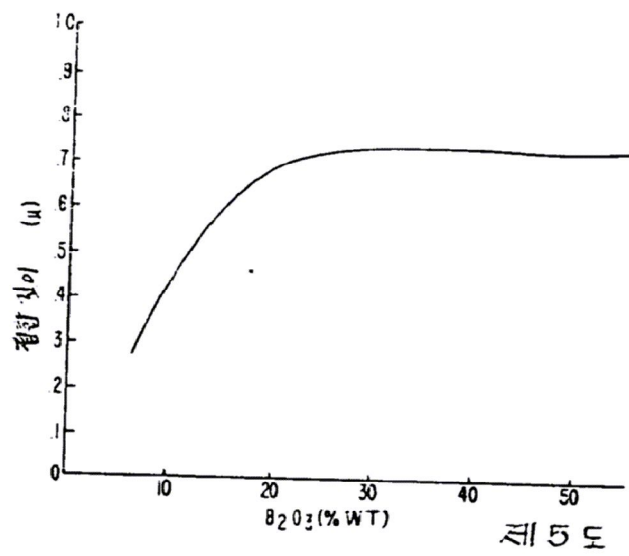
도면3



도면4

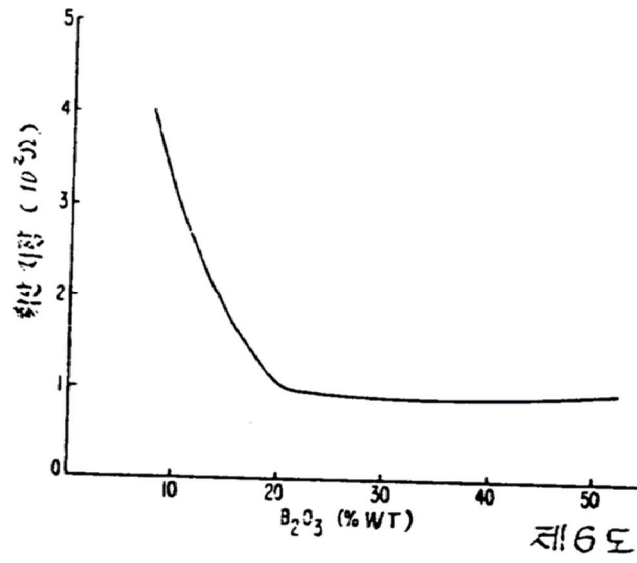


도면5

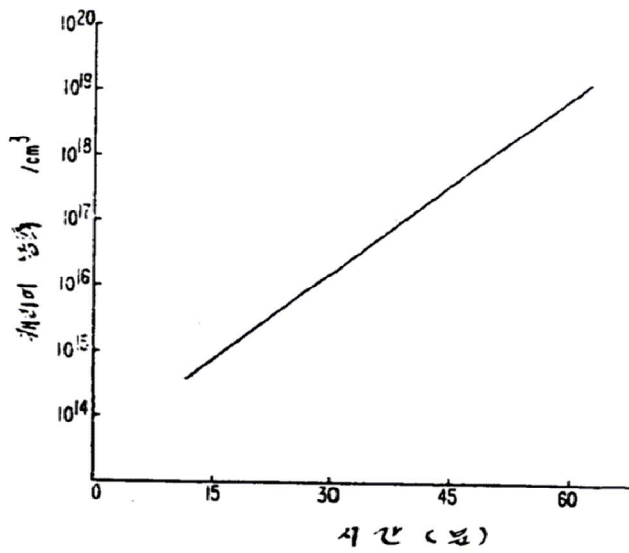




도면6



도면7



도면8

