

다공성 실리콘 반사방지막의 최적 반사율을 적용한 다결정 실리콘 태양전지

권재홍, 김동섭, 이수홍
세종대학교 전략에너지 연구소

Optimization of Porous Silicon Reflectance for Multicrystalline Silicon Solar Cells

J. H. Kwon, D. S. Kim and S. H. Lee
Strategic Energy Research Institute (SERI)
Dept. of Electronics Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

Abstract

Porous silicon (PS) as an excellent light diffuser can be used as an antireflection layer without other antireflection coating (ARC) materials. PS layers were obtained by electrochemical etching (ECE) anodization of silicon wafers in hydrofluoric acid/ethanol/de-ionized (DI) water solution (HF/EtOH/H₂O). This technique is based on the selective removal of Si atoms from the sample surface forming a layer of PS with adjustable optical, electrical, and mechanical properties. A PS layer with optimal ARC characteristics was obtained in charge density (Q) of 5.2 C/cm². The weighted reflectance is reduced from 33 % to 4 % in the wavelength between 400 and 1000 nm. The weighted reflectance with optimized PS layers is much less than that obtained with a commercial SiN_x ARC on a potassium hydroxide (KOH) pre-textured multi-crystalline silicon (mc-Si) surface.

Key Words : Porous Silicon(PS), Antireflection Coating(ARC), Electrochemical Etching(ECE), Multicrystalline Silicon(Mc-Si) Solar Cells

1. 소개

결정질 실리콘 태양전지는 안정성이 뛰어나고 원료가 무한하다는 장점이 있다[1]. 결정질 실리콘 태양전지 중 단결정 실리콘 기판은 반사율을 줄이기 위한 텍스처링(texturing)[2]은 용이하지만 제조 단가가 비싸고 생산성이 낮다는 장점이 있다. 이러한 이유로 단결정 실리콘 보다 제조 단가가 낮고, 대량화 기술이 가능한 다결정 실리콘 태양전지로 태양광 발전을 상용화하고 있다. 2002년 세계 태양전지 시장에서 다결정 실리콘 태양전지가 전체 시장의 51.6 %, 단결정 실리콘 태양전지가 전체 시장에서 36.4 %를 차지하였다. 하지만 다결정 실리

콘 태양전지의 일부공정은 고가의 진공장비를 사용하여 제조하고 있다. 고가의 장비[3]를 사용하지 않고도 태양전지를 생산할 수 있다면, 태양광 발전 산업에 큰 파급 효과를 불러일으킬 것으로 기대된다. 본 논문은 고가의 진공장비를 사용하지 않고도 간단하고 저렴하게 반사방지막을 형성하여, 현재의 제조가격보다 더욱 저렴한 태양전지를 만들 수 있는 기술에 대해서 연구하였다[4].

본 논문에서 제조한 다공성 실리콘 반사방지막은 PECVD(plasma enhanced-chemical vapor deposition)[5]와 같은 고가의 진공장비로 형성되는 SiN_x 반사방지막 비해 실온에서 수십초내 간단하고 쉽게 형성이 가능하다는 장점이 있다.

전기화학적 양극산화 과정으로 형성된 다공성 실

리콘을 다결정 실리콘 기판에 적용하여 SiN_x 층 반사방지막의 표면 반사율 보다 넓은 파장대역에서 적고 균일한 표면 반사율을 얻는데 성공하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 다결정 실리콘 웨이퍼는 붕소(Boron)가 도핑된 p-type, $0.5 \sim 2.0 \Omega\text{cm}$, $2 \times 2 \text{cm}^2$ 크기이다. 8 %의 수산화칼륨(KOH)용액에서 90°C 에서 8분 동안 Saw damage 에칭을 하였고 RCA I, II의 세척 과정을 거친 후 5 %의 불산 용액에서 자연 산화막을 제거하였다.

다공성 실리콘을 형성하기 위한 용액 조성도는 49 %의 불산과 초순수물(3:1)로 혼합하였다.

전기 화학 에칭을 위해 전류밀도 공급은(WMPG 1000, WonATech.) Galvanostat mode로 순방향 바이어스로 공급을 하였다. 또한 웨이퍼의 표면의 연마작용으로 인한 박리 현상(Peeling off)[6]을 막기 위해 임계전류 밀도 보다 약한 전류 밀도를 공급했다.

270 mA/cm^2 의 전류밀도에서 35 초 사이에서 전기 화학 에칭을 하였다. 전기화학적으로 안정한 테프론(PTFE) 재질의 베스를 사용하였으며, 전극은 백금(Platinum)을 사용한다. 또한, 다공성 실리콘 형성과정 시 표면의 균일한 에칭과 수소 가스(H_2)의 영향을 최소화하기 위해 magnetic stirring bar를 동작 시켰다[7].

표 1은 본 논문에서 적용한 전기화학적 에칭의 중요 공정변수 들이다[8].

표 1. 전기화학적 에칭의 중요 공정변수

An increase of... yields a	Porosity	Etching rate
HF concentration	Decreases	Decreases
EtOH concentration	Increases	Increases
Current density	Increases	Increases
Anodization time	Increases	

표 1은 불산의 농도가 증가 할수록 다공성도(porosity)가 증가하고 에칭 속도는 느려지며, 에탄올의 농도와 전류 밀도가 증가 할수록 다공성도가 증가하고 에칭 속도가 빨라지며, 양극산화 시간에 따라서는 다공성도가 증가하는 특징을 보였다. 본

연구에서는 이러한 실험 조건들이 실리콘 표면에 반사율에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

PECVD로 형성된 SiN_x 의 반사방지막과 다공성 실리콘 층의 광학적 성질을 분석하기 위해 Reflectance(Oriel Reflectance Model 7011)를 측정하였다.

전기화학적 양극산화 과정으로 형성된 다공성 실리콘 두께를 측정하기 위해 Spectroscopic Ellipsometry를 사용하였다.

다결정 실리콘 기판에 전기화학적 양극산화 과정 후 다공성 실리콘이 형성된 표면의 상태를 분석하기 위해 FESEM (Field emission scanning electron microscopy)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

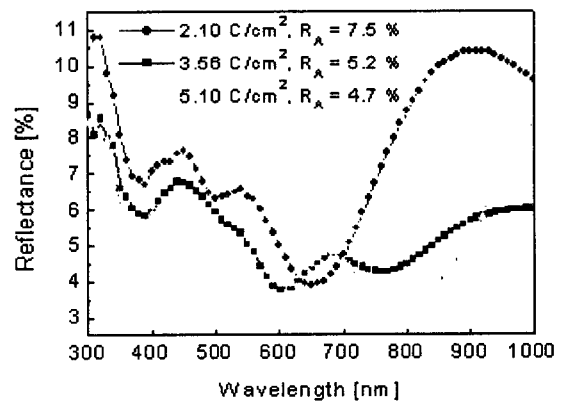


그림 1. 다결정 실리콘 기판에 각각 다른 전하밀도 (C/cm^2)에 따른 평균 표면 반사율

그림 1은 saw damage과정 후 다결정 실리콘 기판에 전기화학적 양극산화에 따른 평균 반사율과 전하밀도에 대한 관계를 보여준다. 그림에서 400-1000 nm의 넓은 파장 대역에서 2.10 C/cm^2 의 전하 밀도(Q)에서는 7.5 %, 3.56 C/cm^2 에서는 5.2 %, 5.10 C/cm^2 에서 4.7 %의 평균 반사율을 나타냈음을 알 수 있다. 그림 1은 전하밀도에 커짐에 따라 실리콘 기판에 형성된 다공성 실리콘의 굴절률이 변화함을 알 수가 있다. 실리콘 기판에 형성된 다공성 실리콘의 다공성도(Porosity)가 커짐으로써, 표면에 빛이 흡수되어 빛을 분산 시킬 수 있는 meso-porous 구조로 형성되어 반사율을 저감한 것을 알 수 있다. 또한 전하 밀도가 커짐으로써 실

리콘 굴절률의 변화에 따른 반사율이 저감 된 것을 알 수 있으며, 전하밀도의 크기에 따른 생성된 굴절률의 값이 균일 해 지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 5.10 C/cm²의 이상의 전하밀도를 공급하였을 경우 표면이 떨어져 나가는 박리 현상을 관찰 하였으며, 표면 반사율이 현저하게 저감 되는 것을 확인 하였다.

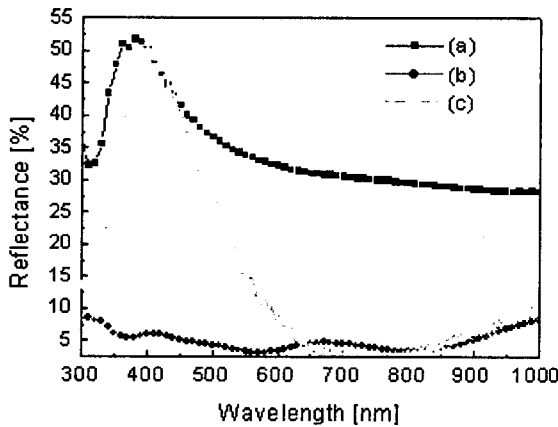


그림 2. 알카리 용액으로 텍스처링된 기판(a), 단층으로 형성된 SiN_x(b) 과 다공성 실리콘 층(c)의 반사율 측정

그림 2는 8 %의 수산화 칼륨(KOH)용액으로 Saw damage 된 기판, 다결정 실리콘 기판에 전기화학적으로 양극산화 과정 후 다공성 실리콘이 형성된 기판 과 진공장비인 PECVD로 형성된 SiN_x 층을 형성하여, 이들 반사율을 비교 분석한 그림이다.

알카리 용액에서 에칭된 기판에 다공성 실리콘을 형성한 후 400-1000 nm의 파장 영역에서 평균 반사율이 4.4 %로 감소되었다. 이는 실리콘 기판의 표면이 전기화학 에칭으로 인해서 굴절률이 변했기 때문이다. 다공질 실리콘의 표면은 최적의 빛 흡수와 흡수된 빛의 분산을 야기할 수 있는 나노(nano)미터 크기의 요철구조로 형성 되어있기 때문에 반사율을 줄일 수 있었다. 현재 상용화 되고 있는 SiN_x의 반사 방지막의 반사율과 비교해서 다공성 실리콘 층은 넓은 파장 대역에서 표면 반사율이 작음을 확인 할 수 있다.

4. 결론

현재 다결정 실리콘 태양전지는 반사율을 줄이기 위해서 TiO₂ 층 혹은 SiN_x 층으로 형성하여 반사 방지막으로 사용하고 있다. 이러한 반사방지막 대신에 불산이 함유된 용액에서 전기화학적 양극산화 과정으로 형성된 다공성 실리콘을 형성하여 반사방지막으로 사용할 수 있다.

본 논문은 saw damage 된 기판에 수십 초 동안 전기화학적 양극산화 과정으로 다공성 실리콘층을 형성 하여 반사율 줄였으며, 기존에 사용되고 있는 태양전지 SiN_x의 반사방지막 층과 비교 하여 넓은 파장 대역(400-1000 nm)에서 평균 반사율(4.4 %)을 얻는데 성공 하였다.

태양전지 제조 공정의 마지막 과정인 전면 전극 형성과정 후 전기화학적 에칭으로 반사방지막을 적용하게 된다. 다공성 실리콘을 적용한 태양전지 반사방지막 형성은 불산이 함유된 용액에서 양극산화 반응과정으로 형성되기 때문에 태양전지의 전면전극이 손실되어 직렬 저항증가하게 된다. 이 때문에 많은 연구기관에서 전면전극의 손상의 문제점을 보완하기 위한 많은 연구가 활성화 되고 있다. 예를 들어 전기화학 에칭 전에 전극표면에 resin혹은, 에틸렌 수지를 전면 전극에 덮어 보호막으로 사용하며, 다공성 실리콘 형성 후 표면의 전극 손상을 최소화 하도록 하고 있다. 만약 전면 전극의 부분적인 손실을 없도록 하는 기술이 개발이 된다면, 기존의 진공 장비로 장시간동안의 공정을 거치지 않고 실온에서 수십 초 안에 형성 될 수 있어 태양전지 산업에 큰 파급 효과를 가져 올 것으로 기대가 된다. 최근에 Georgia Tech.에서는 결정립 기판에 다공성 실리콘을 형성하여 15.3 %의 변환 효율의 태양전지 제작에 성공하였다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 기술부의 나노 과제의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. M. Alurralde, M. J. L. Tamasi, C. J. Bruno, M. G. Martínez Bogado, J. Plá, J. Fernández Vázquez, J. Durán, J. Schuff, A. A. Burlon, P. Stoliar and A. J. Kreiner, Solar Energy Materials

- and Solar Cells, **82**(4), 30, 531, (2004).
2. U. Ganopadlyayay, Kyunghae Kim, S. K. Dhungel, D. Mangalaraj, and J. Yi, PVSEC-14, 141 (2004).
 3. F. Duerinckx and J. Szlufcik, Solar Energy Materials and Solar Cells, **72**(1), 231, (2002).
 4. J.H. Kwon, D.S. Kim, S.H. Lee, Proceedings of the KSES 2004 Spring Annual Conference, 43, (2004).
 5. J. Kim, J. Hong, S. H. Lee, J. Korean Phys. Soc. **44**, 479 (2004).
 6. X. G. Zhang, S. D. Colins, and R. L. Smith, Journal of the electrochemical society, **136**, 1561, (1989).
 7. J.H. Kwon, D.S. Kim, S. H. Lee, Proceedings of 2004 Spring Conference of KIEEME, 85, (2004).
 8. L. Pavesi, and V. Mulloni, Journal of Luminescence, **80**, 43, (1998).