

단결정 실리콘 태양전지의 광 포획 효과 개선을 위한 Ag nano-dots 구조 적용 연구

최정호*·노시철*·서화일**

**한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

A Study on the Application of Ag Nano-Dots Structure to Improve the Light Trapping Effect of Crystalline Silicon Solar Cell

Jeong-Ho Choi*, Si-Cheol Roh* and Hwa-Il Seo**

**Dept. of Electrical & Electronic & Communication Engineering,
Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

In this study, the Ag nano-dots structure was applied to the textured wafer surface to improve the light trapping effect of crystalline silicon solar cell. The Ag nano-dots structure was formed by the annealing of Ag thin film. Ag thin film deposition was performed using a thermal evaporator. The effect of light trapping was compared and analyzed through light reflectance measurements. The optimization process of the Ag nano-dots structure was made by varying the thickness of Ag thin film, the annealing temperature and time. The thickness of Ag thin films was in the range of 5 ~ 20 nm. The annealing temperature was in the range of 450 ~ 650 °C and the annealing time was in the range of 30 ~ 60 minutes. As a result, the light reflectance of 10 nm Ag thin film annealed at 650°C for 30 minutes showed the lowest value of about 9.67%. This is a value that is about 3.37% lower than the light reflectance of the sample that has undergone only the texturing process. Finally, the change of the light reflectance by the HF treatment of the sample on which the Ag nano-dots structure was formed was investigated. The HF treatment time was in the range of 0 ~ 120 seconds. As a result, the light reflectance decreased by about 0.41% due to the HF treatment for 75 seconds.

Key Words : Ag Nano-dots, Light Trapping, Ag Thin Film, Annealing, Light Reflectance, HF Treatment

1. 서 론

결정질 실리콘 태양전지에서 가장 중요한 문제는 효율 개선이다. 태양전지 내부에 생성된 전자-정공쌍 (Election-Hole pair, EHP)의 전자는 (-)전극으로, 정공은 (+)전극으로 손실없이 효과적으로 수집하는 것이 가장 기본적인 효율 개선 방법이며 이를 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다[1,2]. EHP를 많이 생성하기 위해서는 태양전지가 빛을

많이 흡수할 수 있도록 만들어야 하며, 이를 위하여 태양 전지 표면에서의 반사, 단파장대 영역의 열손실, 장파장대 영역의 투과 및 열손실 등의 문제를 해결하여야 한다 [1,2].

최근 Cu, Al, Ag 등과 같은 나노미터 크기의 금속 입자들을 태양전지에 적용하여 플라즈모닉(Plasmonic) 효과에 의한 입사광의 반사율 감소를 이용하는 태양전지 효율 개선에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다[3-7]. 플라즈모닉 효과란, 빛이 20~100 nm 크기를 가지는 구형태의 금속 나노 입자로 입사할 경우 흡수 또는 산란되는 현상을 뜻하

†E-mail: hiseo@koreatech.ac.kr

며, 이때 산란 방향은 굴절이 작은 물질에서 큰 물질로 이루어지게 된다[3-7]. 즉, Fig. 1과 같이 굴절율이 1인 대기에서 태양전지 전면으로 입사한 빛은 금속 나노 입자에 의하여 태양전지 내부로 산란되어 입사되는 빛의 이동거리가 증가한다. 이로 인하여 태양전지 내부에 더 오랫동안 빛이 머물기 때문에 흡수율을 증가시킬 수 있다[3-7].

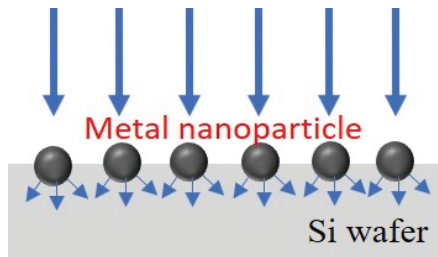


Fig. 1. Light scattering effect by metal nanoparticles.

본 연구에서는 플라즈모닉 효과에 의한 결정질 실리콘 태양전지의 광 포획 능력을 개선하기 위하여, 텍스처링된 태양전지 웨이퍼 전면에 Ag 금속을 이용하여 나노 구조물을 형성하였다. Ag 나노 구조물, 즉 Ag nano-dots 구조의 경우 Ag 박막(Thin film)을 열처리(Annealing)하여 형성할 수 있다. 첫번째로 Ag nano-dots 구조를 형성하기 위한 최적의 공정 조건을 수립하기 위하여 Ag 박막의 두께, 열처리 온도 및 시간을 변화시켜 반사율을 비교분석 하였다. 두번째로 Ag nano-dots 구조의 개선을 위하여 HF 처리를 진행하였으며, HF 처리 시간에 따른 반사율 변화를 비교분석 하였다.

2. 실험 방법

2.1 Ag nano-dots 구조 형성 실험

본 실험에 사용된 웨이퍼는 붕소(Boron, B)가 도핑된 p형 단결정 실리콘 태양전지용 웨이퍼이며, 비저항 1~3 Ω·cm, 두께 200 μm 크기 70×70 mm를 가진다. Fig. 2는 Ag nano-dots 구조 형성을 위한 실험 순서를 나타내며, Fig. 3은 완성된 시료의 개략도를 보여준다.

Pre-cleaning 공정은 1% KOH + ultra-sonic(40 kHz)로 상온에서 7분 동안 진행되었다.

텍스처링 공정은 1.5% KOH + IPA + D.I. water 혼합 용액으로 84.5℃에서 25분 동안 진행되었다.

Thermal diffusion 공정 방식으로 웨이퍼에 인(Phosphorus, P) 불순물을 주입시켜 n⁺ 이미터(Emitter)를 형성한 후, 5% HF 용액에 3분 동안 노출시켜 불필요한 PSG(Phosphorus silicate glass)를 제거하였다.

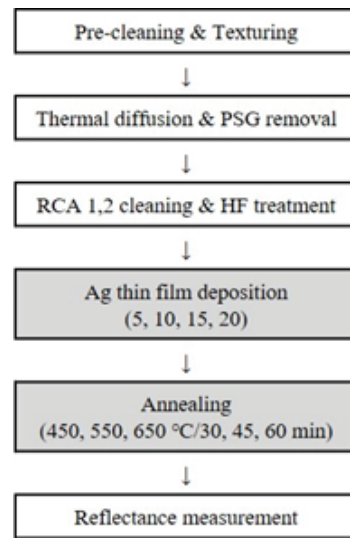


Fig. 2. Experimental sequence of Ag nano-dots structure formation.

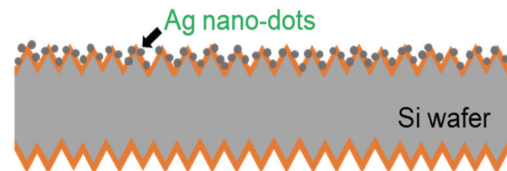


Fig. 3. Schematic diagram of sample.

웨이퍼 표면의 유기오염물 및 파티클(Particle)을 제거하기 위하여 RCA 세정 공정을 진행하였다. SC-1의 경우 NH₄OH과 H₂O₂, D.I. water를 각각 1:1:5의 비율로 혼합하여 80℃에서 10분간 공정을 진행하였으며, 금속불순물을 제거하기 위한 SC-2의 경우 HCl과 H₂O₂, D.I. water를 각각 1:1:5의 비율로 혼합하여 80℃에서 10분간 공정을 진행하였다. 그 후, 5% HF 용액에 20초 동안 노출시켜 세정 공정 중 성장한 자연산화막을 제거하였다.

Thermal evaporator 장비를 사용하여 Ag 박막을 5/10/15/20 nm 두께로 증착 후, thermal furnace 장비를 사용해 N₂ 분위기에서 각각 450/550/650℃에서 30/45/60분 동안 열처리를 진행하여 Ag nano-dots 구조를 형성하였다.

완성된 시료의 반사율을 V-670 UV/Vis/NIR Spectrophotometer 장비를 사용하여 측정 후, FE-SEM 장비를 이용하여 시료 표면에 형성된 Ag nano-dots 구조를 측정하였다.

2.2 Ag nano-dots 구조의 HF 처리 실험

실험에 사용된 웨이퍼는 선행 실험과 동일하며, Fig. 4는 실험 순서를 나타낸다.

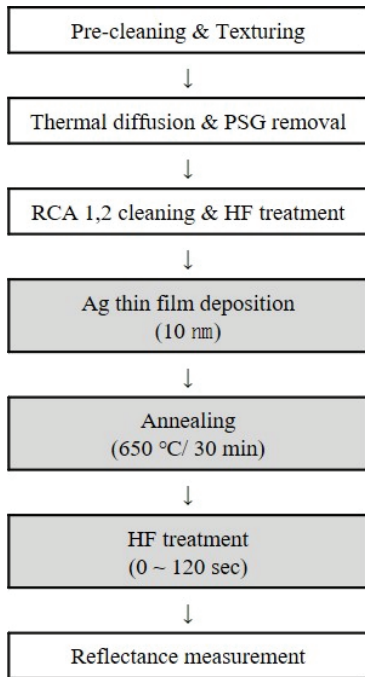


Fig. 4. Experimental sequence of HF treatment of Ag nano-dots structure.

Pre-cleaning 공정부터 RCA 세정 및 HF 처리 공정은 선행 실험과 동일하다.

Thermal evaporator 장비를 사용하여 Ag 박막을 10 nm 두께로 증착한 후, thermal furnace 장비를 이용하여 N₂ 분위기에서 650°C에서 30분 동안 열처리를 진행하여 Ag nano-dots 구조를 형성하였다.

완성된 시료들을 0~120초 동안 5% HF 용액에 노출시켜 시간별 반사율의 변화를 측정하였다. 측정에는 V-670 UV/Vis/NIR Spectrophotometer 장비를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ag nano-dots 구조 형성 실험

Ag 박막이 Ag nano-dot로 뭉쳐지는 이유는 실리콘 웨이퍼의 열용량이 Ag nano-dot에 비해 매우 크고 열처리 공정 동안 Ag 박막의 나노 입자들 사이의 응집력이 나노 입자와 웨이퍼 사이의 부착력보다 커지기 때문에 나노 입자들이 dot 모양으로 쉽게 뭉쳐질 수 있다[3-7].

3.1.1 Ag 박막 두께에 따른 반사율 변화

Fig. 5와 Table 1은 열처리 공정을 450°C에서 60분 동안 진행했을 때 Ag 박막의 두께에 따른 반사율 변화 그래프이며, Fig. 6은 서로 다른 두께의 Ag 박막에 의해 형성된 Ag

nano-dots 구조의 FE-SEM 이미지이다.

Fig. 5와 Table 1에서와 같이 동일한 열처리 공정 조건에서는 Ag 박막의 두께가 두꺼울수록 반사율이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 Fig. 6과 같이 Ag 박막이 두꺼워질수록 미처 dot모양으로 뭉치지 못한 불규칙한 모양의 Ag 파티클이 웨이퍼 표면에 많이 남게 되어 반사율의 개선을 방해한 것으로 생각된다. 그리고 Ag 박막의 두께가 15 nm 이상일 경우, 오직 텍스처링 공정만 이루어진 시료의 13.13%의 반사율보다 더 높은 반사율을 보이기 때문에 Ag nano-dots 구조를 형성하기 위한 Ag 박막의 두께 조건은 10 nm 이하인 것을 알 수 있다.

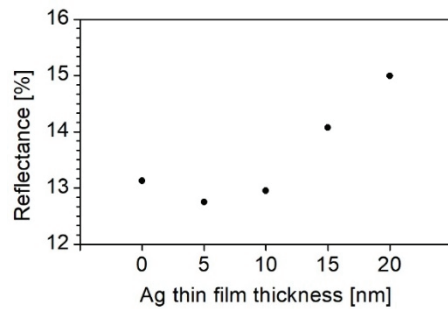


Fig. 5. Reflectance change with Ag thin film thickness.

Table 1. Reflectance change with Ag thin film thickness

Ag박막두께 [nm]	0	5	10	15	20
반사율 [%]	13.13	12.75	12.95	14.07	14.99

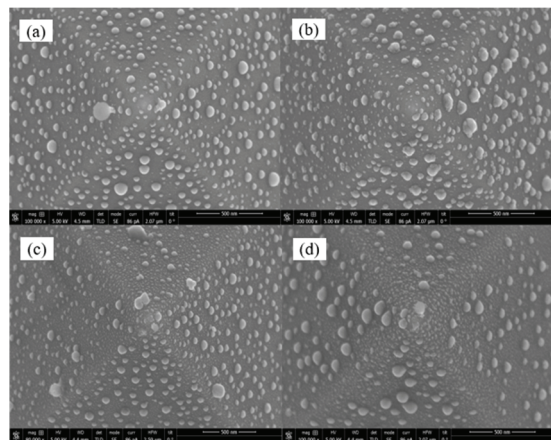


Fig. 6. FE-SEM image of Ag nano-dots structure according to Ag film thickness. (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 15 nm, (d) 20 nm Ag thin film.

실험을 통하여 열처리 공정으로 Ag 박막을 Ag nano-dots 구조로 형성할 수 있었으며, Ag 박막 두께에 따른 반사율 변화를 확인할 수 있었다. 하지만 텍스처링 공정으로 형성된 피라미드 구조의 위치에 따라 형성된 Ag nano-dots의 크기와 간격이 불규칙적인 것을 확인할 수 있는데, 이는 피라미드 구조에 따라 주어지는 웨이퍼의 표면적과 증착되는 Ag 박막의 두께의 차이에 의한 결과로 판단된다.

3.1.2 열처리 온도 및 시간에 따른 반사율 변화

Fig 7과 Table 2는 열처리 온도 및 시간에 따른 반사율 변화 그래프를 나타낸다.

Fig 7과 Table 2의 (a)와 같이 Ag 박막의 두께가 5 nm 일 경우, 450°C 열처리 온도 조건에서는 60분이 지나더라도 높은 반사율을 보여주며, 이는 Ag 입자들이 dot 모양으로 뭉쳐지는데 필요한 열에너지가 부족한 것으로 예상된다. 하지만 시간이 지날 수록 반사율이 감소하는 것으로 보아 좀더 장시간 공정을 진행할 경우 반사율이 감소할 것으로 예상된다. 550°C와 650°C 열처리 온도 조건에서는 30분 동안의 열처리 공정으로도 Ag 입자들이 dot 모양으로 뭉쳐져 오직 텍스처링 공정만 이루어진 시료의 반사율 13.13% 보다 낮은 반사율을 보여준다. 하지만 온도에 따라 형성되는 dot들의 크기 및 서로 간의 간격이 다르기 때문에 반사율 차이가 발생한 것으로 예상된다.

Fig 7과 Table 2의 (b)와 같이 Ag 박막의 두께가 10 nm 일 경우, 450°C와 550°C 열처리 온도 조건에서는 Ag 박막에서 공급되는 Ag 입자들의 수가 많기 때문에 입자들이 dot 모양으로 뭉쳐지는데 상대적으로 긴 시간이 요구되는 것으로 보여진다. 450°C 열처리 온도 조건에서는 30분이 지나더라도 Ag 입자들이 dot 모양으로 뭉치지 못하였다가 60분이 지나서야 어느 정도 dot 모양으로 뭉쳐진 것으로 판단된다. 하지만 여전히 반사율이 높기 때문에 열처리 공정 시간이 좀 더 필요한 것으로 보인다. 550°C 열처리 온도 조건에서도 30분이 지나더라도 Ag 입자들이 dot 모양으로 뭉치지 못하였다가 45분이 지나서야 뭉쳐진 것으로 판단된다. 650°C 열처리 온도 조건의 경우 30분의 공정 조건에서도 Ag 입자들을 dot 모양으로 형성하는데 필요한 충분한 열에너지를 공급할 수 있기 때문에 450°C와 550°C 열처리 온도 조건들 보다 빠른 시간 안에 9.76%의 낮은 반사율을 보이는 Ag nano-dots 구조를 형성한 것으로 보인다.

실험을 통하여 10 nm Ag 박막을 650°C에서 30분간 열처리 공정을 진행했을 때 가장 낮은 반사율을 보여주는 Ag nano-dots 구조가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 Ag nano-dots 구조의 경우 Ag 박막의 두께 및 열처리 조건에 따라 형성되는 dot들의 모양 및 크기, 서로 간의 간격이 결정되고,

반사율이 변화하는 정도가 달라짐을 알 수 있었다. 추가적으로 Ag nano-dots 구조 형성 과정 중에 발생하는 dot들 사이의 불규칙한 모양의 Ag 파티클을 해결할 수 있다면, 반사율을 좀 더 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다.

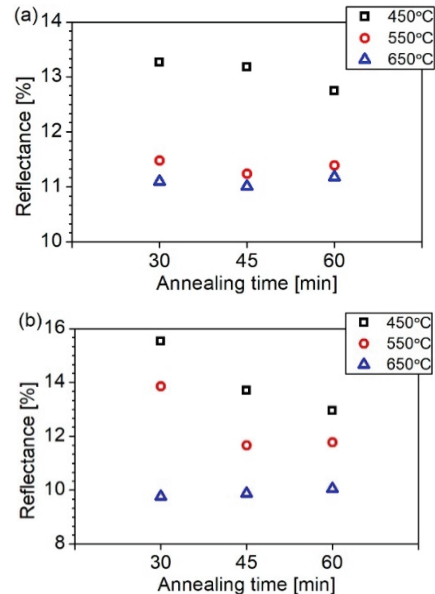


Fig. 7. Reflectance change with annealing temperature and time. (a) 5 nm, (b) 10 nm Ag thin film.

Table 2. Reflectance change with annealing temperature and time

(a) 5 nm Ag thin film

시간[min] \ 온도[°C]	30	45	60
450	13.27%	13.18%	12.75%
550	11.48%	11.24%	11.39%
650	11.10%	11.01%	11.18%

(b) 10 nm Ag thin film

시간[min] \ 온도[°C]	30	45	60
450	15.52%	13.70%	12.95%
550	13.86%	11.66%	11.77%
650	9.76%	9.88%	10.05%

3.2 Ag nano-dots 구조의 HF 처리 실험

Fig 8과 Table 3은 HF 처리 시간에 따른 반사율 변화 그래프를 나타낸다. 10 nm Ag 박막을 650°C에서 30분간 열처리한 시료를 HF 처리하였다.

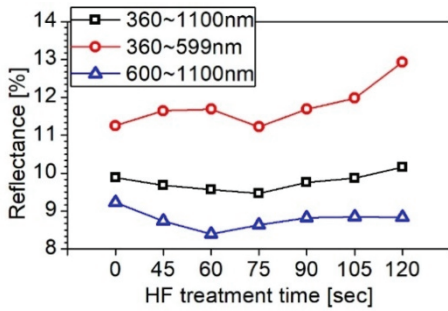


Fig. 8. Reflectance change with HF treatment time.

Table 3. Reflectance change with HF treatment time

시간[sec] 파장[nm]	0	45	60	75
360~1100	9.88%	9.68%	9.56%	9.47%
360~599	11.25%	11.64%	11.69%	11.22%
600~1100	9.23%	8.74%	8.39%	8.63%
시간[sec] 파장[nm]	90	105	120	
360~1100	9.75%	9.87%	10.16%	
360~599	11.69%	11.98%	12.93%	
600~1100	8.82%	8.85%	8.84%	

Fig. 8과 Table 3에서와 같이 10 nm Ag 박막을 650°C에서 30분 동안 열처리한 시료들의 경우 75초 동안의 HF 처리로 9.47%의 가장 낮은 반사율을 보이며, 이는 HF 처리를 하지 않는 경우와 비교하여 0.41%가 감소한 것이다. 하지만 75초 보다 더 오랜 시간 HF 처리를 진행할 경우 오히려 반사율이 증가하였다. HF 처리로 600~1100 nm 파장범위에서는 0.38~0.84% 정도의 반사율 개선을 보였지만, 360~599 nm 파장범위에서는 75초의 HF 처리 시간 조건을 제외한 나머지 조건들의 경우 HF 처리로 인하여 오히려 반사율이 증가하였다. 즉, 600~1100 nm 파장범위의 반사율 영향이 전체 반사율에 큰 영향을 준 것으로 판단된다.

HF 처리로 인하여 웨이퍼 내부로의 빛 산란을 저해하는 작고 불규칙한 모양의 Ag 파티클 감소와 더불어 Ag nano-dots의 크기 조절로 인하여 빛을 좀 더 효과적으로 받아들일 수 있게 된 것으로 보인다. 하지만 너무 오랜 시간 HF 처리를 할 경우 과도하게 작아진 Ag nano-dots의 크기로 인한 빛의 산란 효과 감소 및 식각에 의한 피라미드 구조 표면의 거칠기의 증가로 오히려 반사율이 증가한 것으로 생각된다.

결과적으로 실험을 통하여 HF 처리로 인한 반사율 감소를 확인할 수 있었다. 10 nm Ag 박막을 650°C에서 30분

동안 열처리한 시료들을 75초 동안 HF 처리할 경우 가장 낮은 반사율을 보였다. 따라서 10 nm Ag 박막을 650°C에서 30분간 열처리를 진행하는 공정 조건이 Ag nano-dots 구조를 형성하고 반사율을 개선하는데 가장 적합한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서는 단결정 실리콘 태양전지의 광 포획 효과 개선을 위하여 Ag nano-dots 구조를 적용한 태양전지의 반사율 변화를 비교분석 하였다.

먼저 텍스처링된 태양전지 웨이퍼 표면에 최적화된 Ag nano-dots 구조를 형성하기 위하여 Ag 박막의 두께, 열처리 온도 및 시간에 따른 반사율 변화를 비교분석 하였다. 그 결과 10 nm Ag 박막을 650°C에서 30분간 열처리 공정을 진행할 경우 9.76%의 가장 낮은 반사율을 보였으며, 이 값은 Ag nano-dots 구조를 형성하지 않은 단일 피라미드 구조 시료들의 반사율 13.13% 보다 3.37% 낮은 값이다. 두 번째로 Ag nano-dots 구조 형성시 생겨나는 불규칙한 모양의 Ag 파티클 제거 및 형성된 Ag nano-dots의 크기 개선을 위하여 시간에 따른 HF 처리를 진행하였다. 그 결과 75초간의 HF 처리로 인하여 반사율을 0.41% 감소시킬 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2018학년도 한국기술교육대학교 교수교육연구 추진홍과제 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Jeong- Ho Choi, Si-Cheol Roh, Dong-Yeol Yu, Zhen-hua Li, Yeong-Cheol Kim and Hwa-Il Seo, "A Study on HF Chemical Passivation for Crystalline Silicon Solar Cell Application", *J. K DST*, Vol. 10, No. 1, pp. 51-55, (2011).
2. Jeong-Hwan Kim, Si-Cheol Roh, Jeong-Ho Choi, Jong-Dae Jung, and Hwa-Il Seo, "A Study on Silicon Nitride Films by high frequency PECVD for Crystalline Silicon Solar Cells", *J. K DST*, Vol. 11, No. 2, pp. 7-11, (2012).
3. Vivian E. Ferry, Luke A. Sweatlock, Domenico Pacifici and Harry A. Atwater, "Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells", *Nano Lett.*, Vol. 8, pp.4391-4397, (2008).
4. Ragip A. Pala, Justin White, Edward Barnard, John Liu, Mark L. Brongersma, "Design of Plasmonic Thin-Film Solar Cells with Broadband Absorption Enhancements", *Adv. Mater.*, Vol. 21, pp.3504-3509, (2009).

5. Jaeho Choi, Bhaskar Parida, Jung Tack Lee, and Keunjoo Kim, "Nanopatterned silicon emitters of a solar cell fabricated by anodic aluminum oxide masks", *Nano Lett.*, Vol. 11. pp.6318-6322, (2011).
6. S. Pillaia, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, "Surface plasmon enhanced silicon solar cells", *J. Applied Physics*, Vol. 101, 093105, (2007).
7. Wanjung Kim, Jong Hyeok Park, "Enhanced Power Conversion Efficiency in Organic Photovoltaic Devices with Plasmonic Effect", *Polymer Science and Technology*, Vol. 26, No. 1, pp.16-24, (2015).

접수일: 2019년 8월 9일, 심사일: 2019년 9월 17일,
게재확정일: 2019년 9월 23일