

결정입계 선택적 식각 기법을 적용한 다결정 규소 태양전지의 효율 향상에 관한 연구

논문접수
12-10-17

A study on efficiency Improvement of poly-Si solar cell using a selective etching along the grain boundaries

임동건*, 이수은*, 박성현*, 이준신*

(Dong-Gun Lim*, Su-Eun Lee*, Sung-Hyun Park*, Junsin Yi*)

Abstract

This paper deals with a novel structure of poly-Si solar cell for terrestrial applications of the low cost cell. A solar cell conversion efficiency was degraded by grain boundary effect in polycrystalline silicon. To reduce grain boundary effect, we performed a preferential grain boundary etching, POCl_3 n-type emitter doping, and then ITO film growth on poly-Si. Among the various preferential etchants, Schimmel etch solution exhibited the best result having grain boundary etch depth about $10 \mu\text{m}$ as well as randomly textured surface. RF magnetron sputter grown ITO films showed a resistivity less than $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and high transmittance of 85 %. With well fabricated poly-Si solar cells, we were able to achieve as high as 15 % conversion efficiency at the input power of 20 mW/cm^2 .

Key Words(중요용어) : Poly-Si solar cell(다결정규소 태양전지), Selective etching(선택식각), Grain boundary(결정입계), RF magnetron sputter, ITO film

1. 서 론

태양전지의 효과적인 활용을 위해서는 생산단가를 낮추면서 변환 효율이 높은 태양전지의 제작이 필수적이다¹⁾. 다결정 실리콘 태양전지는 단결정 실리콘 태양전지보다 변환 효율이 떨어지는 단점이 있지만 비정질 실리콘 태양전지보다는 안전성 및 신뢰도가 높으며²⁾, 단결정 태양전지의 70~80%에 달하는 변환 효율 달성이 가능하고, 저장치비, 고생산성 등으로 제조비용이 저렴하다는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 다결정 실리콘 태양전지의 공급이 크게 증가하고 있는 추세이다.

다결정 상태의 결정입계는 트랩이나 재결합 중심

(recombination center)으로 작용한다. 결정입계에서는 밴드 휨과 전위장벽이 생성되고, 계면(interface)내에 존재하는 트랩 때문에 다수 캐리어를 포획하여 전하를 갖게된다. 이러한 전하들은 빛에 의해 생성된 소수 캐리어와 재결합하게 된다. 이러한 재결합은 다결정 태양전지의 소수 캐리어 수명을 단축하고 변환 효율을 감소시키는 주요 원인이 된다³⁾.

Indium Tin Oxide(ITO)는 산화인듐(In_2O_3)에 산화주석(SnO_2)이 첨가된 n형 반도체이다⁴⁾. 3.75 eV이상의 높은 광학적 밴드 갭으로 인한 가시광 영역에서의 높은 투과도와 낮은 비저항은 태양전지의 투명전도막으로 매우 적합하다⁵⁾.

본 논문에서는 저가 고효율 태양전지를 제작하기 위하여 p형 다결정 실리콘 웨이퍼를 기반으로 사용하여 선택적으로 식각한 다음 POCl_3 로 n형 도핑을 하고 도핑된 면 위에 투명전도막을 증착하는 새로운 제작이 간단한 구조의 태양전지를 제작하여 광변환 손실의 주원인인 결정입계의 영향을 최소화시켜 소수 캐리어 수명을 연장하는 효과를 얻어 변환효율을 상

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부
(경기도 수원시 장안구 천전동 300, Fax : 0331-290-7159 E-mail : dglim@ece.skku.ac.kr)
1999년 7월 13일 접수, 1999년 9월 16일 심사완료

승시키고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구는 크게 3단계로 행하여졌다. 먼저 p형 다결정 실리콘 웨이퍼(Sumitomo, Japan)의 결정입계를 우선식각하는 화학적 식각액에 관한 연구이며, 다음 단계는 ITO 투명전도막의 최적의 성장조건을 확립하는 것이며, 마지막으로 p형 다결정 실리콘 웨이퍼에 $POCl_3$ 로 n형 도핑을 한 기판위에 최적화된 ITO 박막을 성장하여 실제 태양전지를 제작하는 것이다.

본 연구의 실험은 웨이퍼의 크기가 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$, 두께가 $350\mu\text{m}$, 비저항이 $1 \sim 5 \Omega\text{-cm}$ 인 기판을 출발 물질로 사용하였다. 결정입계를 선택적으로 식각하는 Schimmel, Sirtl, Yang, Secco 식각액¹⁾으로 5분에서 15분까지 식각한 후에 confocal microscope(ZEISS사 LSM Stand Mat-Vis), α -step(Tencor 500 surface profiler), 주사전자현미경(HITACHI사, S-2150) 등을 이용하여 표면의 형태를 조사하였다.

ITO 박막은 SLG(soda-lime silicate glass) 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링법(유성엔지니어링)으로 증착하였다. 타겟은 In_2O_3 와 SnO_2 가 90 mol% : 10 mol%로 혼합된 순도가 99.99%, 크기가 2인치인 ITO 타겟(Cerac Co.)을 사용하였다. 박막 증착시 변화시킨 변수는 RF power(50W~15W), 증착시간(30분~90분), 기판온도(실온~500℃), 작업압력(10mtorr~15mtorr), 산소분위기에서의 후열처리온도(200℃~600℃)등 이었다.

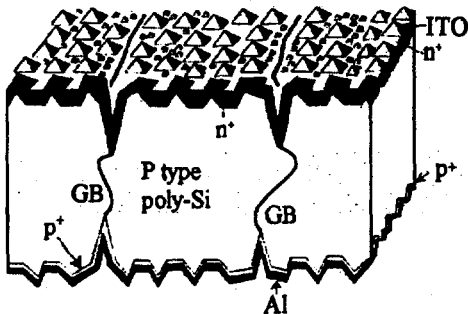


그림 1. 결정입계 우선식각기법과 ITO 투명전도막을 이용한 다결정 규소 태양전지의 구조

Fig. 1. Structure of poly-Si solar cell with preferential etching and transparent ITO electrode

그림 1은 본 논문에서 적용된 다결정 실리콘 태양전지의 구조이다. 결정입계가 선택적으로 식각된 p형기판에 $POCl_3$ 로 n형 도핑을 한 다음 후면전극과 상부에 ITO 박막을 증착하여 태양전지를 제작하였다. 접합된 후면의 전극은 진공 증착기를 이용하여 Al을 증착한 후 고온 튜브전기로에서 620℃로 15분간 열처리하여 P+층을 형성하였으며, 태양전지 제작시 가변한 변수는 도핑농도, 식각시간, ITO 박막의 두께와 증착시의 기판온도 등이었다. 제작된 태양전지의 평가는 Keithly 617 Electrometer와 Fluke 5100B Calibrator를 GPIB interface card로 연결시킨 컴퓨터를 사용하여 광 조사시 전류-전압특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 다결정규소웨이퍼 결정입계 우선식각특성

본 연구에서는 결정입계를 우선식각하기 위하여 기존에 다결정 실리콘의 결함을 제거하는데 사용된 Schimmel, Sirtl, Yang, Secco 식각액을 위주로 조사하였다. 표 1은 Schimmel, Sirtl, Yang, Secco 식각액에 대한 식각특성을 보여주고 있다. Schimmel, Sirtl, Yang, Secco 식각액을 이용하여 다결정 규소 웨이퍼를 5분에서 15분까지 식각한 결과 Schimmel 식각액이 결정입계 우선 식각 효과가 가장 뛰어났으며, 더불어 결정립 표면의 texturing 효과가 가장 뛰어난 것으로 조사되었다. Secco 식각액은 식각깊이에서는 Schimmel 식각액보다 우수하게 나타났으나 표면의 texturing 효과가 우수하지 못했다.

표 1. 다양한 식각액에 따른 다결정 실리콘의 식각 특성

Table 1. The Poly-Si Etching Properties of the Various Etchantes.

Etchant	Etch rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	G.B. etch depth (μm)	Surface texturing
Sirtl	1.3	3.7	poor
Yang	1.5	4.0	fair
Secco	2.0	10.7	good
Schimmel	2.3	9.8	excellent

Schimmel 식각액의 시간에 따른 특성을 관찰하여 본 결과 식각시간이 10분인 것이 가장 우수한 것으로

나타났다. 식각시간이 5분인 경우는 완전한 식각특성을 나타내지 못했고 15분이상인 경우는 식각의 선택비가 나빠졌다. 그림 2는 Schimmel 식각액을 10분간 식각한 표면을 SEM으로 관찰한 이미지이다. 그림 2에서 관찰된 texturing 표면 구조가 깊이가 2 μm 정도의 불규칙한 피라미드 형태로 형성되고 동시에 10 μm 정도의 깊이로 결정입계가 우선 식각되었다.

그림 2. Schimmel 식각액으로 10분간 식각한 다결정 규소 기판의 표면 구조
Fig. 2. A structure of poly-Si substrate etched by Schimmel etchant for 10min.

3. 2. ITO 투명전도막의 특성

ITO 투명전도막을 태양전지에 적용하기 앞서 ITO

박막의 최적의 성장조건을 구하였다. ITO 박막은 상부의 전극으로 사용되기 때문에 필수적으로 낮은 비저항이 요구된다. 만약 비저항이 높다면 직렬저항이 증가하여 태양전지 효율을 감소시키는 요인이 될 것이다. 그림 3은 4분 탐침법(Sigmatone, S-301, U.S.A.)으로 구한 SLG 기판위에 성장시킨 ITO 박막의 기판온도에 따른 비저항의 관계를 보여주고 있다. 이때 증착조건은 RF power를 100W, ITO 박막의 두께를 3000 \AA , 증착압력은 15mtorr로 고정하였다. 비저항은 기판온도가 증가할수록 낮아지다가 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 조금 증가하는 경향을 보였다. 이는 500 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 기판온도가 증가할수록 ITO 박막에서의 원자의 확산속도가 빨라져 결정성이 좋아지고 결정입자가 성장하였을 뿐만이 아니라 산소공공이 증가하기 때문으로 추측된다¹⁰⁾. 하지만 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 $\text{InO}_x:\text{Sn}$ 막의 산화로 인하여 비저항이 조금 증가함을 알 수 있다. 가장 낮은 비저항은 400 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 $1.04 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 나타났으며, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 비저항의 감소가 포화되는 결과를 얻었다. 기판온도에 따른 비저항의 결과로부터 향후 ITO 성장 시 기판온도는 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상을 추천한다.

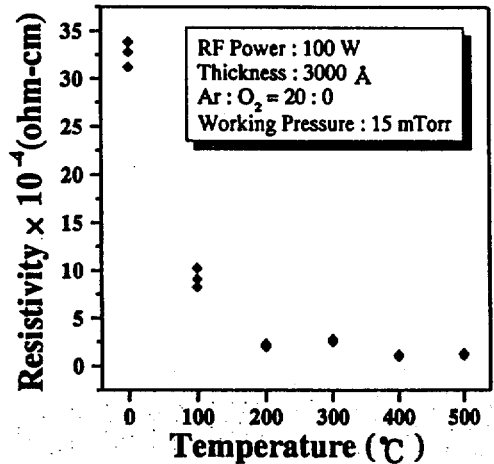


그림 3. 기판온도에 따른 ITO 박막의 비저항 변화
Fig. 3. Variation of ITO film resistivity as a function of substrate temperature

ITO 투명전도막을 태양전지에 적용하기 위해서는 높은 광수집효과를 위해 투과도가 매우 중요한 요인으로 작용한다. 그림 4는 UV/Visible Spectrometer(UNICAM, UV2, U.S.A.)로 기판온도에

다른 광투과도를 측정한 결과이다. 기판온도가 높아질수록 가시광선 영역에서 광투과도가 높아지고 자외선 영역에서 optical edge가 짧은 파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 기판온도가 높아질수록 가시광선 영역에서 광투과도가 향상되는 이유는 결정성이 개선되어지고, 결정입자가 성장하였기 때문으로 생각되어진다. 또한 optical edge가 짧은 파장 쪽으로 이동하는 이유는 기판의 온도가 높아질수록 전자의 농도가 증가하여 일어난 현상으로 생각되어진다¹¹⁾.

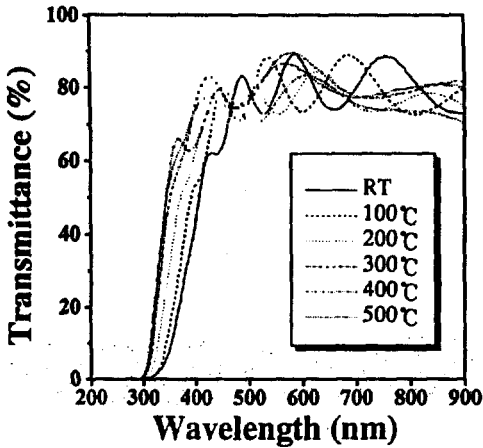


그림 4. 기판온도에 따른 ITO 박막의 광투과도
Fig. 4. Optical transmittance of ITO films as a function of substrate temperature

ITO 박막을 태양전지 상부전극으로 사용할 경우 단층 반사방지막의 효과도 얻을 수 있을 것이다. 그림 5는 엘립소미터(Gaertner Scientific Co., L116B-85B, U.S.A.)를 이용해 6328 Å의 파장에서 관찰한 기판온도에 따른 ITO 박막의 굴절율 측정 결과이다. 기판온도에 따라 굴절율은 낮아지는 경향을 보였으나 그 차이는 그리 크지 않으며, 1.90~2.01까지로 나타났다. 단층 반사방지막의 경우 실리콘과 공기의 굴절율을 고려하였을 경우 두 물질의 기하평균값인 1.9 정도가 가장 좋은 효과를 보인다. 또한 1.9 이하의 값보다는 1.9 이상의 값에서 더 나은 특성을 보인다¹²⁾. 증착시 기판온도에 대한 ITO 박막의 굴절율은 기판온도가 400°C, 500°C 인 경우 1.9로 가장 최적의 값을 보였으며, 기판온도가 실온인 경우 가장 높은 값으로 2.0 정도인 것으로 나타났다. 이는 ITO 박막을 상부전극으로 사용하였을 경우 결정

입계에서 재결합하는 소수캐리어를 수집하는 전극으로서 뿐만이 아니라 ITO 박막의 두께를 적절히 조절하면 반사방지막 효과도 얻을 수 있음을 보여준다. 또한 실험에서 구한 굴절율을 적용하여 ITO 박막 두께에 대한 반사율을 모의실험한 결과 ITO 박막의 두께가 680Å일 때 가장 낮은 반사율을 보였으며, 이때의 평균 반사율은 4.6%로 조사되었다. 특히 태양광의 세기가 가장 큰 550nm의 파장 대역에서는 반사율이 0.08%로 실제 태양전지에 ITO 박막을 적용하였을 때 더 큰 효과를 보일 것으로 생각되어진다.

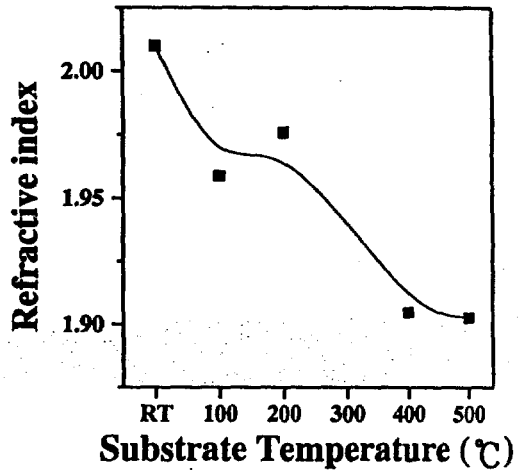


그림 5. 기판온도에 따른 ITO 박막의 굴절율
Fig. 5. Refractive index of ITO films as a function of substrate temperature

3. 3. 우선식각기법을 적용한 태양전지의 특성

최적화된 변수(식각액, ITO 성장조건)를 적용하여 실제 태양전지를 제작하여 평가하였다. p형 다결정 규소 웨이퍼 POCl₃로 n형 도핑한 기판위에 ITO박막을 680Å~3130Å 두께로 성장하여 빛 조사시 전류-전압(light I-V) 특성을 조사한 결과 두께가 680Å일 때 가장 좋은 특성을 보였다. 이는 두께가 얇아지면 비저항은 증가하지만 투과도가 개선되며, 또한 ITO와 실리콘 기판의 빛의 굴절률을 고려하여 보면 680Å의 두께에서 반사율이 가장 낮다. ITO 두께에 따른 반사율을 모의실험한 결과에서 680Å ITO 단층에서 4.6%의 낮은 반사율을 보였다. 낮은 반사율과 높은 투과도를 가진 680Å 두께의 ITO를 상부에 성장시킨 태양전지는 광수집 효과가 향상되어

단락전류밀도가 많이 개선되는 것으로 나타났다.

그림 6은 식각시간에 따른 광변환 효율을 보여주고 있다. Schimmel 식각액으로 5분에서 20분까지 식각한 다음 680Å 두께의 ITO 박막을 증착하여 광변환 효율을 측정 한 결과 10분간 식각한 태양전지가 가장 우수한 효율을 보였다. 이 결과는 식각 후 다결정 규소 웨이퍼의 구조를 관찰한 결과와 많은 연판성을 보인다. 식각시간이 10분 미만인 경우는 결정입계가 많이 식각되지 않았으며, 식각시간이 10분 이상인 경우는 식각의 선택비가 나빠지며, 식각시간이 10분인 경우가 결정입계가 가장 우수하게 우선식각되었으며, 표면 texturing 효과도 가장 우수한 것으로 관찰되었다. 효율도 같은 경향을 보이며 10분간 식각한 경우에 가장 우수한 효율을 보였다.

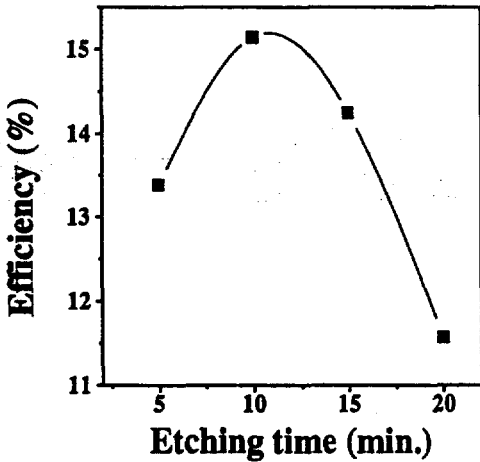


그림 6. 식각시간에 따른 태양전지 효율
Fig. 6. Etching time versus solar cell efficiency

그림 7은 기판온도에 따른 ITO 박막의 비저항과 태양전지의 광 변환효율간의 관계를 나타내고 있다. 이때의 효율은 10개정도의 샘플을 제작한 후 평균값을 나타낸 것이다. 태양전지 상부에 성장된 ITO 박막은 400°C에서 가장 낮은 비저항을 보였는데 동일한 경향으로 400°C에서 가장 우수한 광변환 효율을 보였다. 이는 비저항이 높을수록 직렬저항 성분이 증가하여 나타난 결과로 생각되어진다. 또한 기판온도에 따른 무과도 실험의 결과로부터 알 수 있듯이 무과도가 개선되어 광 수집이 증가한 결과로 생각되어진다.

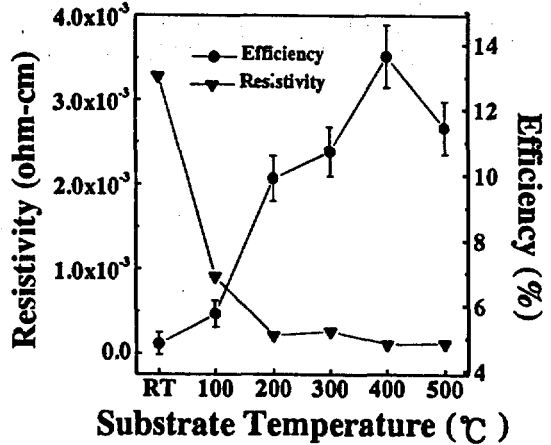


그림 7. 기판온도에 따른 ITO 박막의 비저항과 태양전지 효율과의 관계
Fig. 7. Relationship between resistivity of ITO film and solar cell efficiency for different substrate temperatures

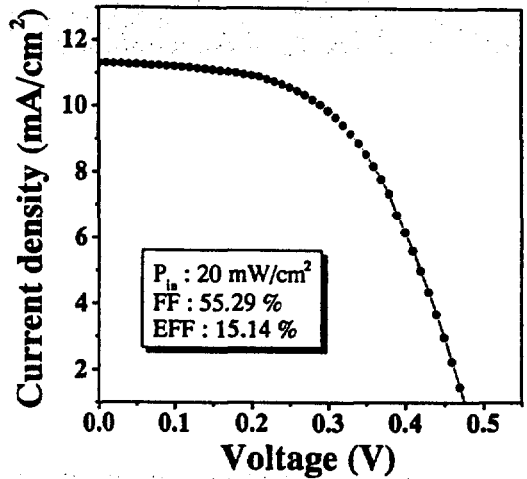


그림 8. ITO 박막의 두께가 680Å인 경우의 전류-전압 특성(입사광 : 20 mW/cm²)
Fig. 8. Current density-voltage characteristics for ITO thickness of 680Å (Pin : 20 mW/cm²)

그림 8은 최적의 조건으로 성장된 태양전지중 가장 좋은 효율을 나타내는 샘플을 측정 한 값이다. 최적의 조건으로 제작된 태양전지의 개방전압이 0.475V로 비교적 낮게 측정되었으나, 입사광(20 mW/cm²)에

비해 단락전류밀도는 11.29 mA/cm²로 매우 우수하게 측정되었다. 이는 결정입계에서 재결합 되는 소수캐리어를 투명전도막이 수집한 결과로 해석되어진다. 하지만 직렬저항은 비교적 높은 것으로 조사되었는데 이는 낮은 도핑농도와 상부 ITO 박막의 높은 비저항 때문인 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

본 논문은 저가 고효율 태양전지 제작을 위하여 공정이 간단하며 기존의 다결정 규소 태양전지가 가지는 문제를 해결하고자 새로운 구조의 태양전지를 제작하였다. 새로운 구조의 태양전지는 화학적 식각력으로 결정입계를 우선식각한 다음 POCl₃로 n형 도핑을 하고, 상부에 투명전도막으로 ITO 박막을 성장한 구조이다. 새로운 구조를 태양전지에 적용한 결과 Schimmel 식각력으로 p형 다결정 규소 웨이퍼를 10분간 식각한 다음 POCl₃로 n형 도핑을 하고, 680Å의 두께의 ITO 박막을 400°C에서 성장하였을 경우 가장 우수한 특성을 보이는 태양전지를 제작할 수 있었다. 이는 결정입계에서 재결합하여 소실되는 소수캐리어를 수집하는 효과가 있어 효율 향상에 기여함을 알 수 있다. 향후 불순물 농도를 증가하거나 상부전극의 비저항을 줄여 단락전류 및 개방전압을 높이면 더욱 우수한 태양전지의 제작이 가능하리라 생각되어진다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 '99년 에너지기술 학술진흥사업(1999N-PV03-P-03) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Yi, "Properties and Application of Thin Films Amorphous and Micro-crystalline (Poly) Silicon", Ph. D. Dissertation, SUNY at Buffalo, NY, 1994.
2. A. Wang, J. Zhao, and M. Green, "24%

- Efficient Silicon Solar Cells", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, p. 602, 1990.
3. J. K. Rath, H. Meiling and R. E. I. Schropp, "Purely Intrinsic Poly-silicon Films for n-i-p Solar Cells", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 5436-5443, 1997.
4. K. V. Ravi, "Imperfection and Impurities in Semiconductor Silicon". John Wiley & Sons, pp. 302-304, 1981.
5. K. Ishibashi and Y. Shiokawa, "Basic Characteristics of ITO Sputtering", proc. of the 3rd ISSP, pp. 423-429, 1995.
6. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors - A Status Review", Thin Solid Films, Vol. 102, pp. 1-46, 1983.
7. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconductor Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, pp. 91-97, 1995.
8. D. G. Schimmel, "Defect Etch for <100> Silicon Evaluation", J. Electrochemical Soc. : Solid-State Science and Technology, Vol. 126, No. 3, pp. 479-483, 1979.
9. W. R. Runyan and K. E. Bean, "Semiconductor Intergrated Circuit Processing Technology", Addison-Wesley Publishing Co., pp. 263-264, 1990.
10. J. C. Manificier and J. P. Fillard, "Deposition of In₂O₃ Layers on Glass Substrates using a Spraying Method", Thin Solid Films, Vol. 77, pp. 67-80, 1981.
11. A. J. Steckl and G. Mohammed, "The effect of ambient atmosphere in the annealing of indium tin oxide films", J. Appl. Phys. 51(7), pp. 3890-3895, 1980.
12. 김동섭, 이수홍, "태양전지의 반사방지막", 한국결정성장학회지, Vol. 6, No. 3, pp. 98-106, 1996.