

저가 다결정 EFG 리본 웨이퍼의 표면 반사도 특성 최적화

김병국¹, 이용구¹, 저호¹, 오병진¹, 박재환¹, 이진석², 장보윤², 안영수², 임동건^{1,a}

¹ 충주대학교 전자공학과

² 한국에너지기술연구원

Optimizing Surface Reflectance Properties of Low Cost Multicrystalline EFG Ribbon-silicon

Byeong-Guk Kim¹, Yong-Koo Lee¹, Hao Chu¹, Byoung-Jin Oh¹, Jae-Hwan Park¹,
Jin-Seok Lee², Bo-Yun Jang², Young-Soo An², and Donggun Lim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Chungju National University, Chungju 308-702, Korea

² Energy Conversion and Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 304-343, Korea

(Received October 12, 2010; Revised December 31, 2010; Accepted January 24, 2011)

Abstract: Ribbon silicon solar cells have been investigated because they can be produced with a lower material cost. However, it is very difficult to get good texturing with a conventional acid solution. To achieve high efficiency should be minimized for the reflectance properties. In this paper, acid vapor texturing and anti-reflection coating of SiN_x was applied for EFG Ribbon Si Wafer. P-type ribbon silicon wafer had a thickness of 200 μm and a resistivity of 3 $\Omega\text{-cm}$. Ribbon silicon wafers were exposed in an acid vapor. Acid vapor texturing was made by reaction between the silicon and the mixed solution of HF : HNO_3 . After acid vapor texturing process, nanostructure of less than size of 1 μm was formed and surface reflectance of 6.44% was achieved. Reflectance was decreased to 2.37% with anti-reflection coating of SiN_x .

Keywords: EFG, Ribbon Silicon, Acid Vapor Texturing, SiN_x

1. 서 론

태양광은 친환경적인 에너지원으로써 녹색성장의 시대에 맞추어 환경을 파괴하지 않고 전기에너지를 발생시킬 수 있다는 장점이 있다. 이와 같은 태양전지 시장은 최근 급격히 성장 하면서 결정질 실리콘 태양전지의 중요성이 부각되어 많은 연구 개발 및 양산화의 확대로 실리콘 태양전지가 세계 태양전지 시장의 약 80% 이상을 차지하고 있다. 그 중 실리콘 태양전지의 재료로 사용되는 단결정 실리콘 웨이퍼는

고효율 구현은 가능하지만 높은 제조 단가로 인해 전력생산비용을 낮추는데 한계가 있다. 이 같은 문제의 해결을 위해 많은 연구기관에서 저가의 다결정 실리콘 웨이퍼를 이용한 태양전지의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 같은 다결정 실리콘 웨이퍼는 안정성 및 신뢰도가 높으며 단결정 실리콘 태양전지의 80% 이상에 해당하는 변환효율의 달성이 가능하며 낮은 장치비용, 고생산성 등으로 제조비용이 저렴하다 [1,2].

태양전지의 효율을 감소시키는 요인에는 태양전지 표면에서의 광학적 손실과 캐리어의 재결합에 따른 전기적인 손실이 있다. 이 중에서도 태양전지 표면에

a. Corresponding Author: dglim@cjnu.ac.kr

서의 입사광 반사에 의한 광학적 손실이 태양전지의 효율감소에서 큰 비중을 차지하고 있다. 그 중 텍스처링 기술은 전면의 반사율을 입사된 빛의 10% 이내로 감소시켜 태양전지 내에서 광학적 손실을 줄여주며, 반사방지막은 상층에서 반사된 빛과 하층에서 반사된 빛의 내부반사를 통해 상쇄간섭을 일으키도록 하여 흡수된 빛의 양을 증가시킬 수가 있다. 이에 텍스처링 한 표면 위에 반사방지막을 형성하면 기판 표면의 반사도를 크게 줄일 수 있으며 그 결과 태양전지의 단락전류를 향상시켜 에너지 변환 효율을 증가시킬 수 있다.

현재까지 리본 실리콘의 표면 텍스처링을 위한 다양한 연구가 진행되어 알칼리, 산 용액에 의한 식각, 다공성 실리콘 형성에 의한 식각 등 화학적 식각방법과 RIE 등에 의한 건식식각방법 등이 연구 되었다. 이 중 화학적 습식식각방법은 제조공정이 간단하여 다결정 실리콘 텍스처링에 가장 적합한 방법으로 알려져 있다. 하지만 EFG 리본 실리콘 기판은 결함이 많고 수직뿐만 아니라 다양한 결정방향으로 인해 기존 공정의 산 용액 텍스처링 방법에 의해서는 효과적인 표면 식각 특성을 얻기가 쉽지 않다 [3,4].

이에 본 논문에서는 HF : HNO₃ 용액과 실리콘의 반응에 의해 생성되는 산 증기를 이용한 산 증기 텍스처링 방법을 통하여 저가 고효율 태양전지 제조에 적용하기 위한 저가의 다결정 EFG 리본 실리콘 웨이퍼의 표면 텍스처링 특성을 최적화하고 반사 방지막을 증착하여 태양광 반사특성의 영향을 분석하였다.

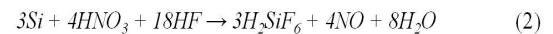
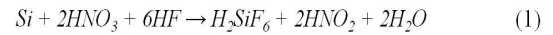
2. 실험 방법

본 실험에 사용된 저가 다결정 EFG 리본 실리콘 웨이퍼는 붕소가 도핑된 P-type으로 비저항이 3 Ω-cm, 두께가 250 ± 50 μm이다. 기판의 불순물 제거를 위해 아세톤, 메틸알콜, 초순수의 순서로 10분씩 초음파 세척기로 세정을 하고 HCl 10% 용액으로 금속 불순물 제거와 HF 10% 용액으로 산화막을 제거한 후 초순수로 충분히 헹군 다음 질소로 완전히 건조시켰다. 산 용액 텍스처링은 HF : HNO₃ : 초순수 = 1 : 3 : 2의 비율의 용액에 이중 구조의 챔버로 용액온도를 20 ± 2°C 정도로 유지하며 시간을 변화하여 공정을 진행하였다. 여기에서 웨이퍼 표면 산화를 담당하는 질산 (HNO₃)과 산화된 표면을 식각시키는 불산 (HF)이 적절한 혼합비로 제조된 산성 식각 용액은

Table 1. Acid vapor texturing conditions.

Parameter	Condition
HF : HNO ₃ rate	7 : 3
Total Solution	200 ml
Si Source	8 g
DI Water Temperature	60°C
Process Time	8 min 30 sec

결정질 실리콘 웨이퍼와 반응하여 식각이 진행되는 이때의 화학 반응식은 다음과 같이 정리 될 수 있다.



(1)의 과정에서 질산에 의해 산화된 실리콘은 불산과 반응하여 실리콘을 식각시키고 실리콘과 반응하여 나온 이산화질소는 물과 반응하여 일산화질소를 만들게 된다. 다음으로 (2)의 과정에서는 아질산으로부터 만들어진 일산화질소가 또 다시 물과 반응하여 아질산으로 다시 되돌아가게 된다. 이렇게 계속해서 반복되는 반응을 통해 실리콘 웨이퍼가 식각이 되는 것이다. 또한 이 과정에서 한번 생성된 아질산은 산화반응을 더욱 촉진시키는 역할을 하기 때문에 산 식각 용액을 이용한 표면처리 공정은 낮은 온도에서 진행하는 것이다 [5,6].

산 증기 텍스처링 방법으로는 HF : HNO₃ = 7 : 3의 비율로 희석된 용액에 적정량의 실리콘을 반응시켜 생성되는 산 증기를 EFG 리본 실리콘 웨이퍼와 반응시켜 8분 30초 동안 공정을 하였다. 이 때 산 용액과 실리콘의 반응을 촉진시켜 산 증기의 밀도를 높이고 안정화를 시켜주기 위해 초순수를 가열하여 증탕으로 주변온도를 60°C로 유지하며 밀폐구조의 챔버에서 진행하였다. 산 증기 텍스처링 공정조건을 표 1에 간략히 나타내었다.

본 연구에서는 플라즈마 화학기상증착장비를 사용하여 RF power 200 W, SiH₄ 가스량 50 sccm, 기판 온도 100 ~ 300°C, 압력 230 mtorr, 공정시간 90초로 76 nm정도의 두께에 n = 1.95의 굴절률을 갖는 SiN_x 막막을 증착하였다.

표면 텍스처링 된 다결정 EFG 리본 실리콘 웨이퍼는 전계방사형 주사 현미경 (FE-SEM, JSM-6700)과

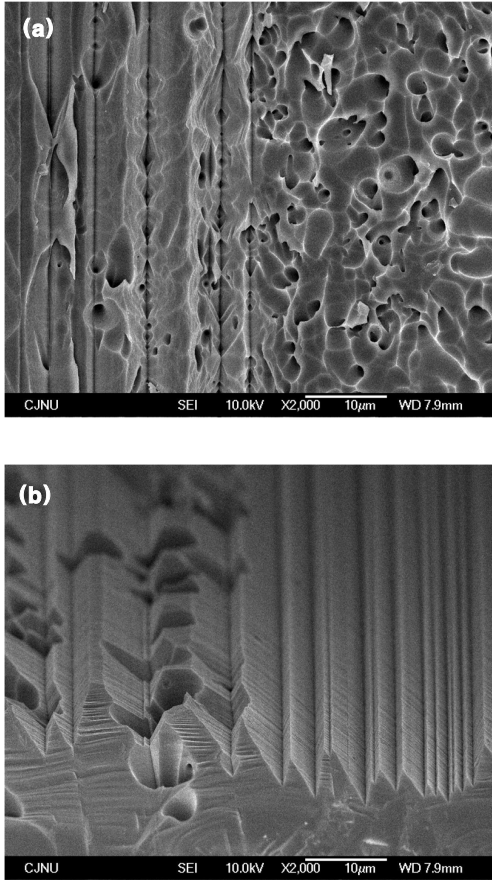


Fig. 1. SEM images of acid solution texturing (a) surface (x2000), (b) cross section (x2000).

AFM (atomic force microscope, XE-100)으로 표면 미세 구조를 분석하였고 UV-Vis spectrophotometer (SINCO, S-3100)로 표면 반사도를 측정분석 및 평가하였다. 그리고 ellipsometer (Elli-SE-F)로 SiN_x 박막의 두께 및 굴절률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다결정 EFG 리본 실리콘 웨이퍼의 산 용액 텍스처링 된 표면과 단면의 미세구조 SEM 이미지이다. 산 용액으로 등방성 식각을 하게 되면 Fig. 1 (a)와 (b)에서 보는 것과 같이 상대적으로 약한 결정 입계 부분이 먼저 식각되어 날카로운 표면구조를 형성하게 되고 그 날카로운 표면구조가 과식각 되어 붕괴 되면서 불균일하고 거친 표면구조가 형성 된다.

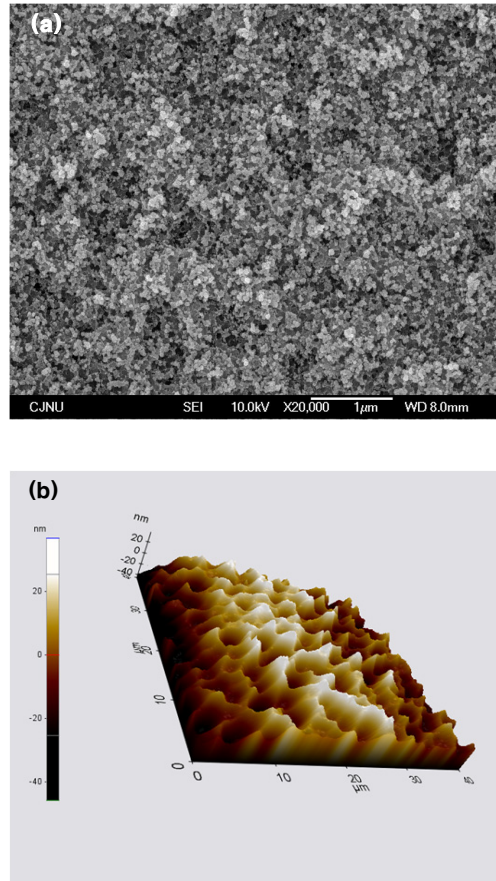


Fig. 2. SEM and AFM images of acid vapor texturing. (a) surface (x20000), (b) 3D $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

그림 3에서 볼 수 있듯이 평균 반사도 값이 9.77% 정도로 비교적 양호한 수준이지만 불균일한 표면특성 때문에 태양전지의 표면구조에는 적합하지 않음을 알 수 있다.

산 용액 텍스처링 방법에 비해 산 증기를 이용하여 텍스처링 한 그림 2(a)와 (b)의 표면 및 단면이미지를 보면 전체적으로 균일한 특성의 표면구조를 가지는 것을 알 수 있다. 그리고 산 증기 텍스처링 방법으로 다결정 EFG 리본 실리콘 웨이퍼의 식각된 크기가 그림 2(b)의 AFM 이미지에서 볼 수 있듯이 $1 \mu\text{m}$ 미만의 균일한 구조로 형성 된 것을 볼 수 있다. 이것은 태양전지의 전극을 형성할 때에 접촉저항의 감소효과를 가져와 충전율과 단락전류를 상승 시키는데 큰 이점으로 작용 할 수 있을 것으로 판단된다.

반사방지막은 태양전지의 효율을 향상시키기 위해 사용되는데 식 (3)과 (4)로부터 태양광의 반사를 최소

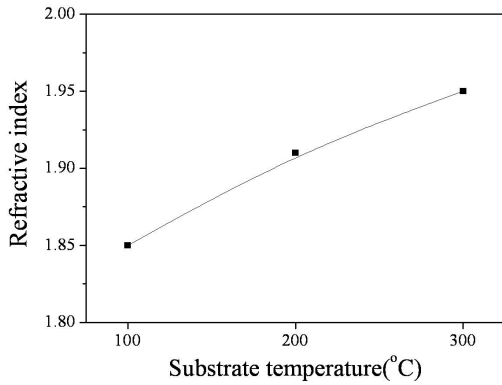


Fig. 3. The refractive on SiNx substrate at temperature.

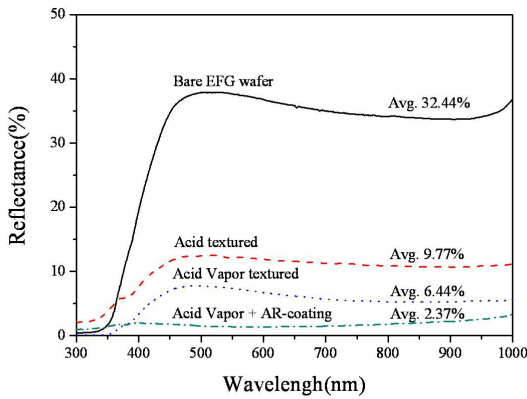


Fig. 4. The graph of reflectance characteristic for process methods.

화시키기 위한 반사방지막의 굴절률 (n_1)과 두께를 구하였다.

$$R = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (3)$$

$$t_1 = \frac{\lambda}{4 \cdot n_3} \quad (4)$$

식 (3)은 $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$ 조건을 만족할 때 반사율이 최소가 되며 n_0 와 n_2 는 각각 공기의 굴절률 (1.0)과 실리콘의 굴절률 (3.85)을 나타내고 반사율이 최소일 때 반사방지막의 굴절률은 식 (3)에 의해서 1.96이 된다. 그리고 최소의 반사율을 가질 때 반사방지막의 두께는 식 (4)에서 구한 굴절률과 입사광의 파장을 식 (4)에 적용하면 필요한 반사방지막의 두께는 76

nm가 된다 [7,8].

그림 3은 PECVD 장비로 SiN_x 박막을 증착하는데 기판온도의 변화에 따른 굴절률 특성을 보여준다. 수소를 포함하고 있는 실리콘 질화막은 한 번의 공정으로 반사방지막과 패시베이션의 역할을 하기 때문에 결정질 실리콘 태양전지 제작에 주로 사용되고 있다. 본 연구에서도 이와 같은 특성의 SiN_x 박막을 적용하였으며 특성을 측정한 결과 기판온도가 300°C 일 때 굴절률이 $n = 1.95$ 의 값이 나타났다.

그림 4는 공정 방법에 따른 각각의 반사도 특성을 보여준다. 텍스처링 전 EFG 리본 실리콘 웨이퍼의 32.44%의 표면 반사도 값에서부터 비교해 보면 산 용액으로 텍스처링 공정을 한 것이 9.77%로 비교적 낮은 표면 반사도 값을 가지지만 산 증기를 이용한 텍스처링 공정이 6.44%로 표면 반사도 값이 더 낮아진 것을 볼 수 있다. 이는 불균일하게 식각되었던 부분들이 전체적으로 균일하게 식각되고 그로 인한 광학적 손실이 감소되어 반사도 값이 낮아진 것이다. 여기에 SiN_x 반사방지막의 형성으로 입사된 빛이 내부 반사에 의해 빛의 흡수가 증가되어 반사도가 2.37%까지 낮아진 것을 확인 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 저가 고효율 태양전지를 위한 저가 다결정 EFG 리본 실리콘 기판표면의 효과적인 텍스처링의 최적화를 위하여 산 용액 텍스처링 방법과 산 증기 텍스처링 방법을 비교 분석하여 고찰하였다.

EFG 리본 실리콘 기판을 산 용액 텍스처링 한 경우 반사도 특성은 9.77%로 비교적 양호하였지만 기판 고유의 결정방향 결합특성으로 인해 전체적으로 균일한 식각 특성을 얻을 수 없어 태양전지 제조에 적합하지 않음을 확인하였다.

이에 산 증기 텍스처링 방법으로 EFG 리본 실리콘 기판을 텍스처링 한 결과 6.44%의 낮은 반사도 특성뿐만 아니라 식각 크기가 1 μm 미만으로 전체적으로 높은 균일성을 가지는 식각특성을 확인 할 수 있었다. 또한 태양전지의 반사방지막인 SiN_x 박막을 증착시켜 반사도가 2.37% 까지 낮아 졌다. 이러한 산 증기 텍스처링 기술은 결정질 실리콘 웨이퍼의 결정방향과 결합상태에 비교적 무관하게 적용할 수 있으며 저가형 실리콘 태양전지의 고효율화에 기여 할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원의 “저가 리본 태양전지 기술개발”의 위탁연구과제의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] M. Ju, M. Gunasekaran, K. Kim, K. Han, I. Moon, K. Lee, S. Han, T. Kwon, D. Kyung, J. Y. *Materials Science and Engineering B* **153**, 66 (2008).
- [2] Solar&Energy Yatap Leaders Bldg.342-1 (2010).
- [3] S. U. Jun, K. M. Lim, S. H. Choi, Y. M. Hong, K. M. Cho The Korea Institute of Surface Engineering *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **40**, 3 (2007).
- [4] A. Ben Jaballah, M. Saadoun, M. Hajji, H. Ezzaouia, B. Bessari's *Applied Surface Science* **238**, 199 (2004).
- [5] M. Steinert, J. Acker, z A. Henßge, and K. Wetzig *Journal of The Electrochemical Society* **152**, C843 (2005).
- [6] K. M. Han, M. Thamilselvan, K. H. Kim M. K. Ju, Y. K. Kim, I. Y. Moon, K. S. Lee, D. H. Kyung, T.Y. Kwon, J. S. Yi *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 1042 (2009).
- [7] F. Duerinckx, J. Szlufcik *Solar Energy Materials and Solar Cells* **72**, 231 (2002).
- [8] J. D. Lee, M. J. Kim, S. H. Lee *The Korean Solar Energy Society* **29**, 2 (2009).