

p-type (100) Cz 단결정 실리콘 태양전지의 MgF₂/CeO₂ 반사 방지막에 관한 연구

MgF₂/CeO₂ AR Coating on p-type (100) Cz Silicon Solar Cells

이수은*, 최석원*, 박성현*, 강성호**, 이준신*

(Su-Eun Lee*, Seok-Won Choi*, Sung-Hyun Park*, Sung-Ho Kang**, Junsin Yi*)

성균관대학교 전기 전자 및 컴퓨터 공학부*, LG Siltron**

Abstract

This paper presents a process optimization of antireflection (AR) coating on crystalline Si solar cells. Theoretical and experimental investigations were performed on a double-layer AR (DLAR) coating of MgF₂/CeO₂. We investigated CeO₂ films as an AR layer because they have a proper refractive index of 2.46 and demonstrate the same lattice constant as Si substrate. RF sputter grown CeO₂ film showed strong dependence on a deposition temperature. The CeO₂ film deposited at 400 °C exhibited a strong (111) preferred orientation and the lowest surface roughness of 6.87 Å. Refractive index of MgF₂ film was measured as 1.386 for the most of growth temperature. An optimized DLAR coating showed a reflectance as low as 2.04 % in the wavelengths ranged from 0.4 μm to 1.1 μm. We achieved the efficiencies of solar cells greater than 15 % with 3.12 % improvement with DLAR coatings. Further details on MgF₂, CeO₂ films, and cell fabrication parameters are presented in this paper.

Keywords (중요 용어) : Cz Si wafer, AR coating, MgF₂, CeO₂, Fire-through, Texturing, Refractive index, Reflectance.

1. 서 론

박막 태양전지에 대한 경쟁력을 갖기 위해서 단결정 태양전지는 높은 변환 효율과 저가의 제작 공정이 필수적이다. 전지 표면의 반사율은 변환효율에 직접적인 영향을 주고 있으므로 이를 줄이기 위해서 실리콘 표면을 photo-lithographical texturing법이 이용되어왔으나 고가라는 단점이 있었다.[1] 이를 해결하기 위해 무작위 표면 texturing 법을 이용했으나 lithographical texturing법보다 반사율이 높은 단점이 있기 때문에 반사방지막이 필수적이다. 반사 방지막은 반사율을 줄여 전지가 빛을 효과적으로 수집하게 하면서 표면을 passivation 하여 표면 재결합을 줄여주는 기능도 할 수 있기 때문에 현재 거의 모든 태양전지에 사용되고 있다.

기존에는 SiO₂ 단층의 반사 방지막이 사용되었으나 반사율을 줄일 수 있는 파장 영역이 좁아서 별 효과를 얻을 수 없었다. 현재 이를 해결하고 저가로 형성 가능한 이층 구조의 반사 방지막에 관한 많은

연구가 진행되고 있다. 하부 층으로는 2.2 ~2.6 사이의 높은 굴절율을 가진 물질들이 선택되며 1.3~1.6 사이의 낮은 굴절율의 물질들이 상부층으로 연구되고 있다. 다양한 이층 반사 방지막 구조중에서 MgF₂/ZnS, MgF₂/TiO₂, SiO₂/SiN 이 가장 낮은 반사율을 가지는 것으로 보고되고 있다.[2-4]

본 연구에서는 하부층에 적합한 굴절율을 가지며 실리콘과 비슷한 격자상수를 가지고 있는 CeO₂를 이용하여 MgF₂/CeO₂/Cz-Si 구조의 반사 방지막에 대한 이론적 최적화와 실험적 증명이 수행되었다.

CeO₂/Si 기판 위에 실리콘을 단결정으로 성장시킨 예도 있듯이 실리콘 표면의 dangling bond가 CeO₂로 인해서 성공적으로 passivation될 수 있기 때문에 전지의 표면 재결합을 줄일 수 있으리라 사료된다.[5]

그림 1에 이러한 반사 방지막을 적용한 태양전지의 구조를 나타내었다. 조사된 태양전지는 전·후면 Ag 전극, p-type 실리콘 기판, 에미터층, Al 후면 전계 형성층, 무작위 texturing된 전면의 구조를 가

지고 있다.

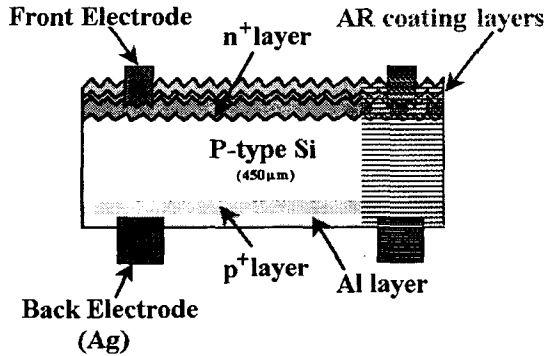


그림 1. 조사된 태양전지의 구조.

2. 실험

실험에 사용된 태양전지는 LG siltron에서 만들어진 직경 6", 두께 620 μm , 비저항 5 $\Omega\text{-cm}$, 소수 반송자 수명이 5 μs 인 wafer를 기판 물질로 사용했으며, 다음의 공정에 의해 제작되었다. Cz wafer 절단, 세척을 거쳐 base층의 비저항을 줄이기 위해 wafer는 450 μm 로 얇게 처리되었다. 후에 전면 반사율을 줄이기 위해 (100) 방향과 선택적 반응을 하는 KOH-IPA-DI water의 혼합용액에서 화학적 무작위 texturing을 행하였고, 그 위에 액체 POCl_3 로부터 기상 확산법을 이용하여, 880 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 min간 에미터층을 형성하였다. 저가의 공정을 이루기 위해 전·후면에 Ag 및 Al을 screen printing한 후에 전·후면 전계 형성을 위하여 건조되고 열처리되었다. 마지막으로 Ag paste를 후면에 입히고 건조 및 열처리하여 후면 전극을 형성하였다.

이와 같이 제작된 태양전지의 반사 방지막 효과를 조사하기 위해서 diamond saw-cutter (Buehler ISO-9001)을 이용하여 10 cm \times 10 cm 태양전지로부터 작은 시료를 얻었다. 시료의 비저항은 4분 탐침법(Sigmatone S-30L)을 이용했으며, 태양전지의 전류-전압 특성은 암상태와 빛 조사시에 대해서 각각 조사하였다.

태양전지의 반사 방지막에 적용하기 위해 CeO_2 박막은 직경 2", 순도 99.9%의 Ce 금속 target으로부터 RF-sputtering법에 의해 증착되었으며, 타겟과 기판사이의 거리는 5 cm이다. 입력 전력을 40 W에서 80 W까지, 기판 온도를 RT에서 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시키면서 박막의 특성을 조사하였다. Ar/ O_2 비율은 화학 양론적 CeO_2 박막을 얻기 위해서는 매우 신중히 제어되어야 하므로 본 실험에서는 전체 흐

름을 20 sccm으로 고정하고 비율을 5/5에서 9/1까지 변화시키면서 박막의 특성을 조사하였다. MgF_2 박막은 10^6 torr의 압력에서 조각형의 MgF_2 (순도 99.999%) 소스를 이용해 진공 증착기에 의해 증착하였다. 기판온도를 상온에서 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시키면서 증착 하였으며, 박막의 표면을 관찰하기 위해 SEM과 AFM(Mitutoyo Auto-probe)을 이용하였다. 입력전력 40kV의 XRD(Mac Science M18XHF-SRA)를 이용해 20 $^{\circ}$ 에서 70 $^{\circ}$ 까지 8.0 $^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 변화시키면서 박막의 결정성을 조사하였다. CeO_2 박막과 MgF_2 박막의 전기적 특성은 I-V, C-V 측정으로 조사하였으며, 각 박막의 굴절율은 ellipsometer(Gaertner Scientific Cooperation L116B-85B)를 이용해 6328 \AA 의 파장에서 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

반사 방지막을 형성하기에 앞서 기판온도를 변화시키면서 증착한 각 박막의 결정구조를 관찰하였다. 그림 2는 각 박막의 기판온도에 따른 XRD 측정 결과를 나타낸 것이며, CeO_2 박막은 우수한 (111) 방향성을 보였으며, CeO_2 결정 peak 가 결정질 실리콘의 peak 과 같은 곳에서 일어남을 알 수 있다.

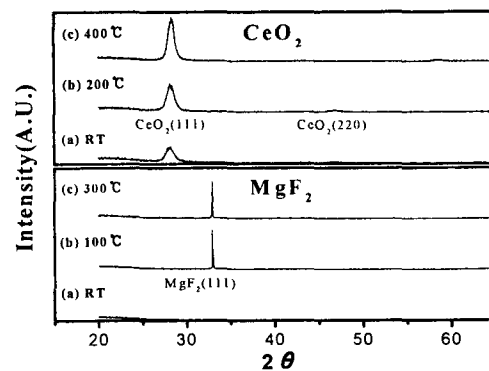


그림 2. 다양한 기판온도에서 증착된 MgF_2 , CeO_2 박막의 XRD 측정 결과.

이는 실리콘과 비슷한 결정 구조와 격자상수를 가지고 있음을 말하는 것이며 따라서 실리콘 표면의 결함 밀도를 줄여줄 수 있을 것으로 기대된다. 다소 약한 CeO_2 (220) peak 이 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 발견되었으나 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 증가시키자 사라졌다. RF power를 변화하면서 CeO_2 박막을 조사한 결과 계면의 향상과 실리콘을 단결정으로 올리기 위해서

는 낮은 power가 적합함을 알았다. MgF₂ 박막은 RT 에서는 비정질 상태였으나 100 °C 이상에서는 (111)방향의 결정성을 보였다.

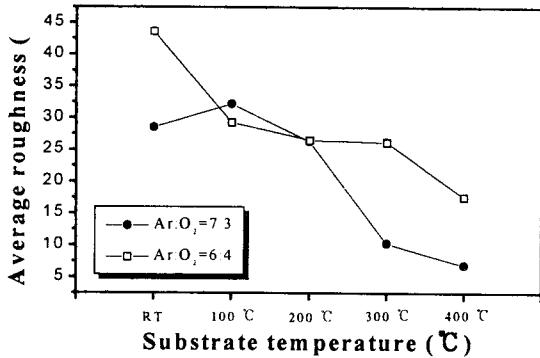


그림 3. 다양한 기판 온도와 Ar/O₂ 비율에서 증착된 CeO₂ 박막의 AFM 표면 거칠기 측정결과.

그림 3은 기판온도와 Ar/O₂ 비율에 따른 CeO₂ 박막의 AFM 결과를 나타내었다. Ar/O₂ 비율이 7/3이고 기판온도는 400 °C에서 6.87 Å의 가장 좋은 표면 거칠기를 나타내었다. 표면 거칠기를 고려할 때 우리는 Ar/O₂ 비율 7/3, 기판 온도 400 °C, RF power 50 W의 증착 조건을 추천한다.

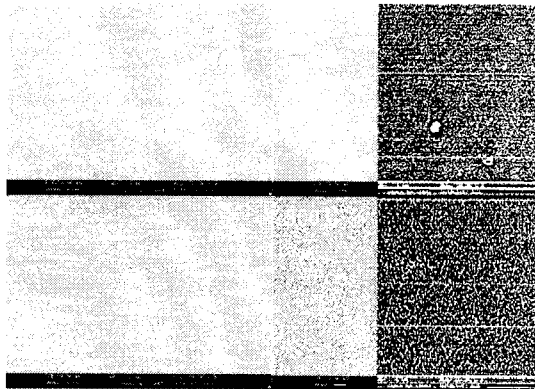


그림 4. 기판 온도에 따른 MgF₂ 박막의 표면.

그림 4는 MgF₂ 박막의 기판온도에 따른 SEM 사진을 나타내며, MgF₂ 박막의 표면 거칠기가 기판 온도의 변화에 의존함을 알 수 있다. RT에서 성장된 박막의 경우 공공과 핀홀이 관찰되었으며 100 °C, 200 °C에서 표면 균일도가 향상됨을 알 수 있다. 그러나 300 °C에서는 결정립의 크기가 증가하였으며 표면 거칠기 또한 증가되었다. 따라서 우리는

100 °C를 증착 온도로 결정하였다. CeO₂ 박막에 관한 XRD, ellipsometer 측정결과 박막의 성질에 영향을 주는 가장 큰 요인은 기판온도임을 알았으며, 굴절을 측정 결과 RT에서 성장된 경우 2.352를 기록했으며 300 °C에서 성장된 경우는 2.780으로써 기판 온도에 따라 가변 가능함을 알 수 있었다.

표 1. 다양한 조건에서 증착된 CeO₂, MgF₂ 박막의 굴절을.

물 질	변 수	굴절율
CeO ₂	T _s = RT	2.352
	T _s = 100°C	2.702
	T _s = 300°C	2.780
	T _s = 400°C	2.467
	Ar/O ₂ (9/1)	2.304
CeO ₂	Ar/O ₂ (8/2)	2.228
	Ar/O ₂ (7/3)	2.352
	Ar/O ₂ (6/4)	2.275
	Ar/O ₂ (5/5)	2.334
	MgF ₂	T _s = RT
T _s = 100°C		1.386
T _s = 200°C		1.385

표 1에 증착 조건에 따른 CeO₂, MgF₂의 굴절율 변화를 나타내었다. 주어진 온도에서 Ar/O₂ 가스 비율에 따른 굴절율은 거의 일정함을 보였으며, MgF₂ 박막의 굴절율은 다양한 조건에서 일정하게 1.386을 보였으나, CeO₂박막은 기판온도에 따라 변화가 심했다. 최적화된 CeO₂박막의 증착 조건을 확립하기 위해서 고전적 광학 이론에 근거한 모의 실험을 행하였다.[6] 모의 실험을 단순화 하기 위해서 굴절율의 허수 부분을 무시하였으며 실리콘의 굴절율을 3.9로 고정하였다. 최적화된 CeO₂ 박막의 두께는 조사된 각 굴절율에 따라서 550 ~ 650 Å이었다. 그림 5에 CeO₂ 박막의 기판온도에 따른 굴절율과 고정된 MgF₂(n= 1.386)에 대한 모의 실험 결과를 나타내었다. 모의 실험 결과 그림 5에서도 알 수 있듯이 400 °C에서 증착된 CeO₂ 박막이 0.4 μm에서 1.1 μm의 파장 영역에서 R_{avg} = 2.04 %의 가장 낮은 평균 반사율을 나타내었다. 이러한 모의 실험결과를 토대로 우리는 CeO₂의 증착 조건을 기판온도 400 °C, Ar/O₂ 비율 7/3으로 고정하였다.

태양전지 제작시 에미터층을 형성하는 과정에서 SiO₂층이 형성되므로 우리는 이 SiO₂층이 반사율에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위하여 SiO₂ 두께에 따른 반사율의 변화를 모의 실험 하였으며, 이 결과

를 그림 6에 나타내었다.

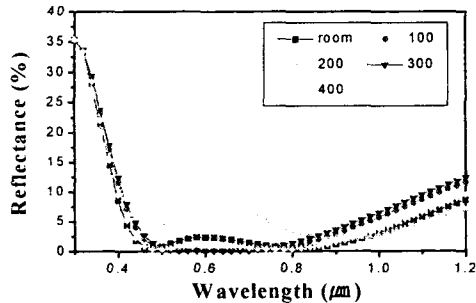


그림 5. CeO₂ 증착 조건에 따른 반사율의 변화.

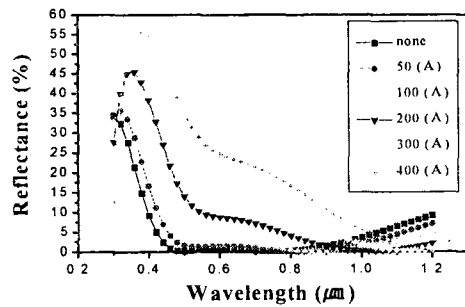


그림 6. SiO₂의 두께에 따른 반사율의 변화.

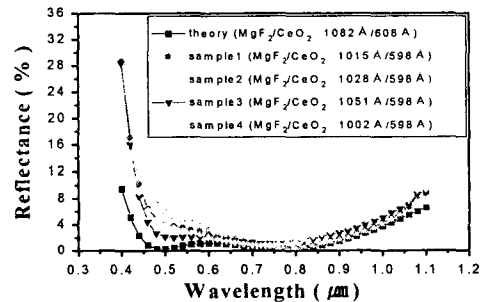


그림 7. 이론적 반사율과 실험 결과의 비교.

그림 6에서 알 수 있듯이 SiO₂의 두께가 100 Å 이하에서는 반사율의 증가가 미약했으나, 200 Å을 넘으면서 태양전지에 사용할 수 없을 만큼 반사율이 급격히 증가함을 알 수 있다.

그림 7은 이론적인 모의 실험 결과를 토대로 실

제 MgF₂/CeO₂ DLAR을 형성한 후, spectrophotometer (Lamda 14p, perkinelmer)를 이용하여 반사율을 측정된 결과이다. 단 파장 영역에서 약간의 차이가 있을 뿐 거의 일치함을 알 수 있다. 반사 방지막 형성 전·후의 시료에 20.3 mW/cm²의 빛을 조사해서 LIV 특성을 조사한 결과 단락 전류 밀도는 11.67 mA/cm²에서 15.66 mA/cm²으로 약 3 % 증가했으며, 변환 효율은 3.12 %가 증가했다.

4. 결론

본 논문은 저가 고효율 태양전지 제작을 위해 무작위로 texturing된 Cz 실리콘 웨이퍼의 반사 방지막에 관한 것이며, 기존에 사용되던 반사 방지막 물질들(ZnS, TiO₂, Ta₂O₅등)을 대체 할 수 있는 CeO₂에 대한 소개와 장점이 논의되었다. 400 °C에서 증착된 CeO₂ 박막은 강한 (111)면 방향성을 나타내었으며, 6.87 Å의 낮은 표면 거칠기를 나타내었다. 최적화된 MgF₂, CeO₂박막의 굴절율은 각각 1.386, 2.467 이었다. 모의 실험 결과 우리는 MgF₂/CeO₂ 박막이 실리콘의 반사율을 0.4~1.1 μm의 파장 범위에서 평균 2.04 % 까지 낮출 수 있음을 알았고 이를 실험적으로 증명하였다. N 층 형성 시에 성장되는 SiO₂ 층의 반사율에 미치는 영향을 조사해본 결과 100 Å 이하의 두께에서는 태양전지의 평균 반사율에 크게 영향을 주지 않으므로 실제 셀 제작에 이용될 수 있음을 알았다. 반사 방지막을 형성했을 때 우리는 단락 전류 밀도가 약 3 %, 효율이 약 3.12 % 증가함을 관찰하였다.

참고 문헌

- [1] M. A. Green, A. W. Blakers, J. Zhao, A. M. Milne, A. Wang, and Ximing Dai, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 37, No. 2, February, 1990.
- [2] J. Zahao and M. A. Green, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 38, No. 8, August, 1991.
- [3] Z. Chen, P. Sana, J. Salami, and A. Rohagi, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 40, No. 6, June, 1993.
- [4] J. Zahao, A. Wang, and M. A. Green, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 41, No. 9, September, 1994.
- [5] D. Huang, F. Qin, Z. Yao, Z. Ren, and L. Lin, Appl. Phys. Lett. Vol. 67, No. 25, 18 December, 1995.
- [6] K. L. Chopra and S. R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, p515-520, 1983.