

양극산화과정으로 형성된 저가 고효율 다결정 실리콘 태양전지 반사 방지막에 대한 연구

권재홍, 김동섭, 이수홍

세종대학교 전략에너지연구소

Cost-down Antireflection Coating using Anodization for Multicrystalline Silicon Solar Cells

J. H. Kwon, D. S. Kim, S. H. Lee

Strategic Energy Research Institute (SERI)

Department of Electronics Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Seoul

Abstract

본 논문에서는 저가 고효율 태양전지를 제작하기 위하여 p형 다결정 실리콘 기판을 사용하여 수산화 칼륨(KOH)이 포함된 용액에 Saw damage 과정 후 불산이 함유된 용액에 전기화학적 양극산화 과정으로 실리콘 웨이퍼 표면에 요철을 형성하여 다공성 실리콘을 형성 하였다. 본 논문은 전기화학적 에칭방법으로 기존의 진공장비로 제작된 반사방지막의 반사율만큼 감소된 다공성 실리콘 반사방지막을 형성하였다. 전자빔 증착기(e-beam evaporator)로 단층으로 형성된 TiO_2 의 반사방지막은 400-1000 nm의 파장 범위에서 4.1 %의 평균 반사율을 가졌으며, 양극산화과정으로 형성된 다공성 실리콘은 400-1000 nm의 파장의 범위에서 4.4 %의 평균 반사율을 가졌다. 본 연구는 태양전지의 반사방지막 형성을 기존의 제작 방법보다 간단하고 저렴한 방법으로 접근하여 태양전지의 변환효율을 상승하는데 목적을 두었다.

Key Words : 양극산화(Anodization), 다공성 실리콘(Porous silicon), 반사방지막(Antireflection coating), 다결정 실리콘 태양전지(Multi-crystalline silicon solar cell)

1. 서 론

태양전지의 효과적인 활용을 위해서는 생산단가를 낮추면서 변환효율이 높은 태양전지를 제작하는 것이 필수적이다.[1] 다결정 실리콘 태양전지는 단결정 실리콘 태양전지 보다 변환 효율이 떨어지는 단점이 있지만, 안정성 및 신뢰도가 높으며, 단결정 실리콘 태양전지의 70-80 %에 달하는 변환효율이 가능 하며, 저가의 장치, 고 생산성 등으로 제조비용이 저렴하다는 장점이 있다.[2] 이러한 장점 때문에 다결정 실리콘 태양전지의 공급이 크게 증가하고 있는 추세이다. 다결정 결정립은 트랩

(trap)이나 재결합 중심(recombination center)으로 작용한다. 결정입계에서는 밴드 휨과 전위 장벽이 생성되며, 계면내에 존재하는 트랩 때문에 다수 캐리어를 포획하여 전하를 갖게 되어 빛에 의해 생성된 캐리어와 재결합하여 소멸 시키게 된다. 이러한 재결합은 다결정 태양전지의 소수 캐리어의 수명을 단축하고 변환 효율을 감소시키는 주요 원인이 된다. 이러한 부분적인 결함들을 보완하기 위해 태양전지는 반사방지막(antireflection coating)[3] 혹은 텍스처링(texturing)[4]등의 기술을 사용하여 광학적 손실을 줄이고 있다.

본 논문은 광흡수 효과를 최적화하여 광학적 손실을 줄일 수 있는 다공성 실리콘 반사방지막을

적용하여, 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 반사방지막으로 사용되는 TiO_2 의 반사방지막을[5] 전자빔 증착기(e-beam evaporator)로 형성하여 비교 분석 하였으며, 다공성 실리콘을 다결정 실리콘 태양전지에 적용하여 저가 고효율 다결정 실리콘 태양전지 형성에 목적을 두었다.

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 °C에서 8분 동안 Saw damage 에칭[6]을 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.) Potentiostat mode로 순방향 바이어스로 공급을 하였다. n 형 기판의 경우는 역방향 바이어스의 광전기화학 에칭이 요구 된다.[7] 또한 웨이퍼의 표면의 연마작용으로 인한 박리 현상(Peeling off)[8]을 막기 위해 임계전류 밀도 보다 약한 전류 밀도를 공급했다.

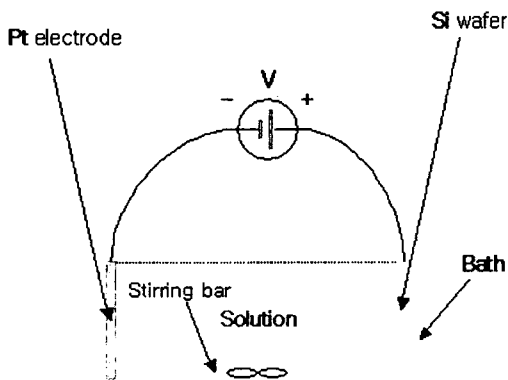


그림 1. 다공성 실리콘을 형성하기 위한 전기화학 에칭 베스

그림 1은 다공성 실리콘을 형성하기 위한 전기화학 에칭 베스(bath)을 나타내고 있다. 270 mA/cm^2 의 전류밀도에서 35 초 사이에서 전기화학 에칭을 하

였다. 전기화학적으로 안정한 테프론(PTFE) 재질의 베스를 사용하였으며, 전극은 백금(Platinum)을 사용하다. 또한, 다공성 실리콘 형성과정 시 표면의 균일한 에칭과 수소 가스(H_2)의 영향을 최적화하기 위해 magnetic stirring bar를 동작 시켰다.

전자빔 증착기로 형성된 TiO_2 의 반사방지막과 다공성 실리콘 층의 광학적 성질을 분석하기 위해 Reflectance(Oriel Reflectance Model 7011)을 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 2는 알카리 용액으로 에칭된 다결정 실리콘 기판에 270 mA/cm^2 의 전류 밀도로 35초 동안 전기화학 에칭 후 측정된 다공성 실리콘 표면의 FESEM ($\times 1,000$) 사진이다.

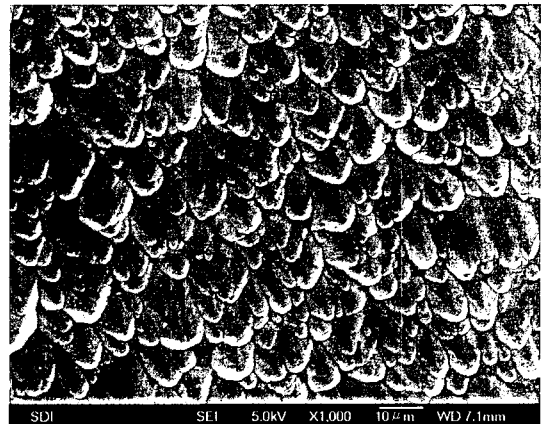


그림 2. 전기화학 에칭으로 다공성 실리콘 형성 후 표면의 FESEM($\times 1,000$) 사진

그림 3은 전기화학적 양극산화 후 표면이 mezo-porous 구조의 FESEM ($\times 100,000$) 사진이다. 이는 80-90 %의 다공성도(porosity)와 400-500

nm의 다공성 실리콘 층이 형성된 것이다. 그림 3의 meso-porous 구조는 낮은 가시광선 특성을 이용하여 표면의 반사율을 줄여 태양전지의 효율을 높일 수 있는 구조다. 그림 2와 그림 3에서 고전류 밀도로 전기화학적 양극산화 과정 후에 다공성 실리콘의 형성은 실리콘 결정립 방향과 결정 크기에 크게 의존하지 않는 등방성 에칭으로 형성 된다.

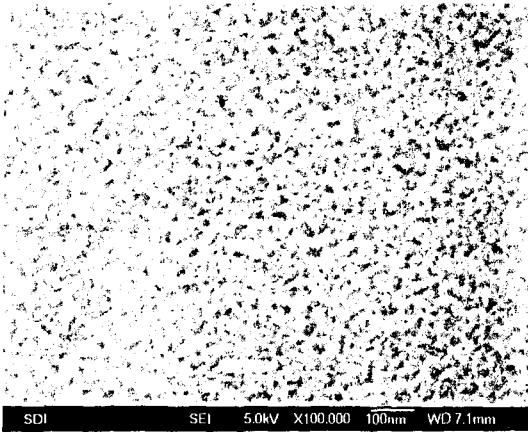


그림 3. 전기화학 에칭으로 다공성 실리콘 형성 후 표면의 FESEM($\times 100,000$) 사진

그림 4는 8 %의 수산화 칼륨(KOH)용액으로 Saw damage 된 기판, 다결정 실리콘 기판에 전기화학적으로 양극산화 과정 후 다공성 실리콘이 형성된 기판과 진공장비인 전자빔 증착기로 단층으로 TiO_2 층을 형성하여, 반사율을 비교 분석한 그림이다.

알카리 용액에 에칭된 기판에 다공성 실리콘을 형성 후 400-1000 nm의 파장 영역에서 평균 반사율이 4.4 %로 감소되었다. 이는 실리콘 기판에 전기화학 에칭으로 인한 실리콘 기판의 굴절을 변화 때문이며, 다공질 실리콘의 표면은 최적의 빛 흡수와 흡수된 빛의 분산을 야기할 수 있는 나노(nano)미터 크기의 요철구조로 형성 되어있기 때문이다. 이에 반해 전자빔 증착기로 형성된 TiO_2 의 반사 방지막은 400-1000 nm의 파장 범위에서 4.1 %의 반사율을 나타낸 것을 확인 할 수 있다. 그림 4에서 단층으로 형성된 다공성 실리콘 반사방지막 층과 단층의 TiO_2 의 반사방지막은 넓은 파장대역에서 반사율이 작음을 확인 할 수 있다. 이는 기존의 태양전지 반사방지막을 진공장비를 사용하지

않고도 저가의 태양전지를 제조 할 수 있다는 것을 보여준다.

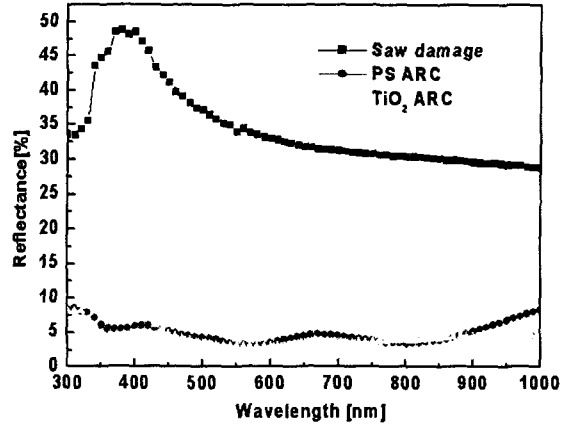


그림 4. 알카리 용액으로 텍스처링된 기판, 단층으로 형성된 TiO_2 와 다공성 실리콘 층의 반사율

4. 결론

현재 다결정 실리콘 태양전지는 반사율을 줄이기 위해서 TiO_2 층 혹은 SiN_x 층으로 형성하여 반사 방지막으로 사용하고 있다. 그러나 이러한 반사방지막을 불산이 함유된 용액에서 전기화학적 양극산화 과정으로 실리콘 기판의 실리콘 원자를 화학적으로 용해하여 다공성 실리콘을 표면에 형성하여 반사방지막으로 사용할 수 있다.

본 논문은 saw damage 된 기판에 수십 초 동안 전기화학적 양극산화 과정으로 다공성 실리콘층을 형성 하여 반사율을 줄였으며, 기존의 사용되고 있는 태양전지 TiO_2 의 반사방지막 층과 비교 하여 넓은 파장 대역(400-1000 nm)에서 평균 반사율(4.4 %)을 얻는데 성공 하였다.

이는 기존의 진공 장비로 장시간동안 공정을 거치지 않고 실온에서 수십 초 안에 형성 될 수 있어 태양전지 산업에 큰 파급 효과를 가져 올 것으로 기대가 된다. Georgia Tech.에서는 다결정 실리콘기판에 다공성 실리콘을 형성하여 15.3 %의 변환 효율을 얻었다. 또한 다공성 실리콘 기술을 바탕으로 차세대 태양전지로서 실용화 가능성이 있는 결정질 실리콘 박막 태양전지와 새로운 각도의

고효율 태양전지 연구 기반을 구축 할 수 있을 것이다. 이외에도 다공성 실리콘을 활용하여 실리콘계 발광소자 연구를 촉진 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 기술부의 나노 과제 지원을 받았음.

참고 문헌

- [1] S. H. Lee, J. Korean Phys. Soc., **44**, 479 (2004).
- [2] S. W. Park, J. Kim, S. H. Lee, J. Korean Phys. Soc., **43**, 423 (2003).
- [3] H. Saha, S. K. Datta, K. Mukhopadhyay, S. Banerjee, M. K. Mukherjee, Electron Devices, IEEE Transactions on, **39**, 1100 (1992).
- [4] U. Ganopadlyayay, Kyunghae Kim, S. K. Dhungel, D. Mangalaraj, and J. Yi, PVSEC-14, **141** (2004).
- [5] B. S. Richards, Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, **79**, 369 (2003).
- [6] P. K. Singh, R. Kumar, M. Lal, S. N. Singh and B. K. Das, Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, **70**, 103 (2001).
- [7] Ernst Stefan Kooij, "Silicon: Electrochemistry and Luminescence", - Tekst. - Proefschrift Universiteit Utrecht,. **16** (1997).
- [8] X. G. Zhang, S. D. Colins, and R. L. Smith, , J. Electroche. Soc., **136**, 1561 (1989).