

Radio Frequency Multi-Hollow Cathode 플라즈마 시스템을 이용한 대면적 블랙 실리콘 태양전지에 관한 연구

論 文
52C-11-2

A Study on Large Area Black Silicon Solar Cell Using Radio-Frequency Multi-Hollow cathode Plasma System

柳鎮洙* · 林東建** · 梁桂儁*** · 李準信§
(Jin Su Yoo, Dong-Gun Lim, Kea-Joon Yang, Junsin Yi)

Abstract - A low-cost, large area, random, maskless texturing scheme independent of crystal orientation is expected to significantly impact terrestrial photovoltaic technology. We investigated silicon surface microstructures formed by reactive ion etching (RIE) in Multi-Hollow cathode system. Desirable texturing effect has been achieved when radio-frequency (rf) power of about 20 Watt per one hollow cathode glow is applied for our RF Multi-Hollow cathode system. The black silicon etched surface shows almost zero reflectance in the visible region as well as in near IR region. The etched silicon surface is covered by columnar microstructures with diameters from 50 to 100 nm and depth of about 500 nm. We have successfully achieved 11.7% efficiency of mono-crystalline silicon solar cell and 10.2% multi-crystalline silicon solar cell.

Key Words : Reactive Ion Etching(RIE), RF Multi-Hollow cathode, Columnar micstructures

1. 서 론

표면 텍스처는 실리콘 태양전지에서 광흡수도 증가를 향상시키기 위해 사용된다. [1] <100> 방향의 실리콘 웨이퍼 상에 임의의 피라미드형 구조를 형성하기 위한 비등방성 화학적 습식에칭 기술은 임의의 방향성 때문에 저가 다결정 실리콘 웨이퍼의 텍스처에 효과적이지 못하다. 저가 다결정 태양전지는 단결정 태양전지와 비교해 효율은 비슷하나, 텍스처 하는 과정은 중요한 차이점을 가지고 있다. silicon nitride(SiN_x)와 magnesium fluoride(MgF₂)와 같은 고가의 반사방지막은 광반사도 감소를 위해 다결정 태양전지의 전면으로 적용되어 왔다. 최근 들어, 다양한 형태의 표면 텍스처링 방법으로 laser structuring[2, 3], mechanical grinding[4], porous-Si etching [5-7], photo-lithographically defined etching[8], Reactive Ion Etching(RIE) [9] 방법이 사용되고 있다. 실리콘의 RIE 텍스처에 대한 연구는 Sandia 보고서(S.H.Zaidi, SAND2000-0919, Sandia contract #BE-8229, April 2000)에서 발견할 수 있다. 이 연구에서 블랙 실리콘의 형성을 위해 다른 종류의 가스 혼합을 분명히 하고 있다. Jansen[10]은 SF₆/CHF₃/O₂ 플라즈마를 위한 planar parallel plate(Plasma 340, plasma-therm 500)과 진공관(AME-8100) 리액터를 이용한 블랙 실리콘 생성 방법을 보고 했다. 단지 SF₆/O₂ 플라즈마 화학작용만으로도 블랙 실리콘 표면을 형성하는데 충분하다. SF₆/

O₂ 플라즈마에서 SF₆는 실리콘을 에칭하는 반응적인 플로우 소스이고, O₂는 에칭된 실리콘 구조의 표면을 passivation 시키는 oxygen radicals를 공급한다. parallel plate reactor를 이용한 SF₆/O₂ RIE의 광범위한 연구는 태양전지 응용을 위한 Sandia group에 의해 이루어 졌는데, 다른 형태로 에칭된 미세 구조가 발견되었다. 에칭과 passivation 사이에 일정한 균형이 발견 되었을때, 수직적인 형태의 구조를 얻을 수 있었다. 소위 '금속-촉매 접근(Metal-Catalyst approach)'이라 불리는 특별한 기술은 표면상에 스퍼터링 금속 오염에 대해 특허 지원을 받았다. 블랙 실리콘 표면을 형성하기 위한 다른 종류의 리액터 구현은 매우 중요하다. 본 논문에서 처음으로 RF multi-hollow cathode 방전을 이용한 블랙 실리콘 표면 형성에 관한 실험을 보고하고 있는 것으로 판단된다. 저전압 조작 특성 때문에, RF multi-hollow cathode를 이용한 RIE 공정은 플라즈마에 의해 야기되는 실리콘 결함이 RF 다이오드 플라즈마 시스템 보다 낮게 생성되었다. Muti-electrode는 양산화를 위해 RF multi-hollow cathode에 적용 시켰다.

본 논문은 RF multi-hollow cathode를 이용한 단결정, 다결정 웨이퍼상에 균일한 블랙 실리콘 표면 형성과 일반적인 POC₃ 확산을 이용한 블랙 단결정, 다결정 태양전지 제조에 관해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 RF Multi-Hollow cathode reactor

본 논문에서는 단결정 실리콘과 다결정 실리콘의 블랙 실리콘 에칭을 위해 그림 1에 나타냈듯이 RF Multi-Hollow cathode reactor를 제안 하였다. Hollow cathode reactor는 웨

* 準 會 員 : 成均館大學 情報通信工學部 博士課程

** 準 會 員 : 忠州大學 電子工學科 專任講師 · 工博

***正 會 員 : 忠州大學 電子工學科 教授 · 工博

§ 正 會 員 : 成均館大學 情報通信工學部 副教授 · 工博

接受日字 : 2003년 7월 2일

最終完了 : 2003년 9월 24일

이퍼와 전기적으로 접촉하는 알루미늄 전극(cathode)과 원형으로 둘러싸인 금속 전극(anode)을 가진 진공 챔버로 정의되는 내부 직경 190mm의 Pyrex 튜브로 구성되어 있다. 알루미늄 전극의 직경은 150mm로 하였고, 사이의 간격은 25mm로 동일하게 배치시켰다. 인가된 RF power은 gas와 고밀도 플라즈마의 높은 이온화 레벨을 생성하기 위하여 실리콘 웨이퍼 사이의 적절한 공간에서 반응 가스의 excitation을 유발하는 각각의 알루미늄 전극에 전계를 발생시킨다. 소위 'hollow cathode effect' [13]라고 불리는 이들 고밀도 플라즈마 영역은 알루미늄 전극 사이에 포획된 전자들의 이동에 의하여 형성된다. 실리콘 표면에 균일한 micro-mask 배열은 균일한 텍스처를 위해 필수적인 조건이다. 본 논문에서 micro-mask의 기원은 알루미늄 전극과 Pyrex 튜브의 re-sputtering 결과로 사료된다.

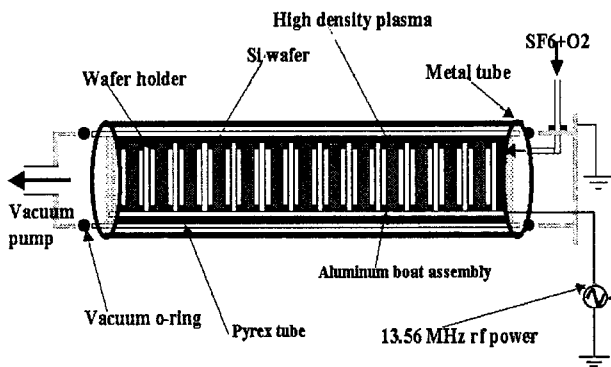


그림 1 본 실험에서 제안된 Radio Frequency Multi-Hollow Cathode 시스템 개략도.

Fig. 1 Schematic diagram of proposed Radio Frequency Multi-Hollow Cathode system

2.2 블랙 실리콘 에칭

본 실험을 위해 각각 단결정(1-5Ωcm, <100>, p-type, 350 μm)웨이퍼와 다결정(1-5Ωcm, p-type, 275 μm)웨이퍼가 사용되었다. 블랙 실리콘을 위한 표면 에칭 전에, 21HNO₃:7HF:16CH₃COOH 혼합액을 이용하여 이들 웨이퍼에 습식 텍스처와 polishing이 이루어졌다. 텍스처된 103mm×103mm 단결정 웨이퍼와 polishing된 100mm×100mm 다결정 웨이퍼는 RF Multi-Hollow cathode reactor 내부의 알루미늄 전극 사이에 loading 되었다. 플라즈마 에칭 공정은 표면 반사도가 0에 인접하기 때문에, 검은색으로 보이는 임의의 텍스처된 실리콘 표면을 형성하기 위해 SF₆/O₂ 혼합가스를 사용하여 진행되었다. 실리콘 표면은 이러한 특성을 갖기 위해 많은 원주 모양의 미세구조로 구성되어 있다. 바람직한 텍스처는 하나의 Hollow cathode glow 마다 약 20 watt의 RF power가 Multi-Hollow cathode reactor에 인가 될 때 생성될 수 있다. SF₆/O₂의 부분압 비율은 2.5이고, 플라즈마 생성을 고려하여 에칭 공정 압력은 50mTorr로 조절했다. 또한 에칭 시간은 20분으로 고정하였다. 블랙 실리콘 표면 반사도 측정을 위해

UV-VIS Spectrophotometer(model no. SCINCO S-2100)가 사용되었다.

2.3 블랙 실리콘 태양전지 제작

본 실험에서 블랙 실리콘 태양전지 제작을 위한 N층 형성을 위해 POCl₃ 확산이 사용되었고, 스크린 프린팅 기법으로 금속 전극을 형성했다. 그림 2는 블랙 실리콘 태양전지 제작을 위한 공정 순서를 도식화 한 것이다. 블랙 실리콘 웨이퍼는 일반적인 POCl₃ 확산 소스를 사용하여, 860°C에서 20분 동안 open-tube furnace에서 n-type 불순물에 의해 확산되었고, Phosphosilicate Glass(PSG)를 제거한 후에 얇은(≤10nm) 산화막 생성을 위해 750°C로 열처리 되어졌다. edge isolation 공정 후에, 확산된 실리콘 웨이퍼의 전, 후면 전극은 Al-paste (product no. FX 53-038, Ferro Electronic Materials)과 Ag-paste (product no. 3349, Ferro Electronic Materials)에 의해 컨베이어 벨트 furnace에서 740°C의 온도로 baking 와 co-firing 후에 스크린 프린팅법을 이용하여 전극을 형성했다.

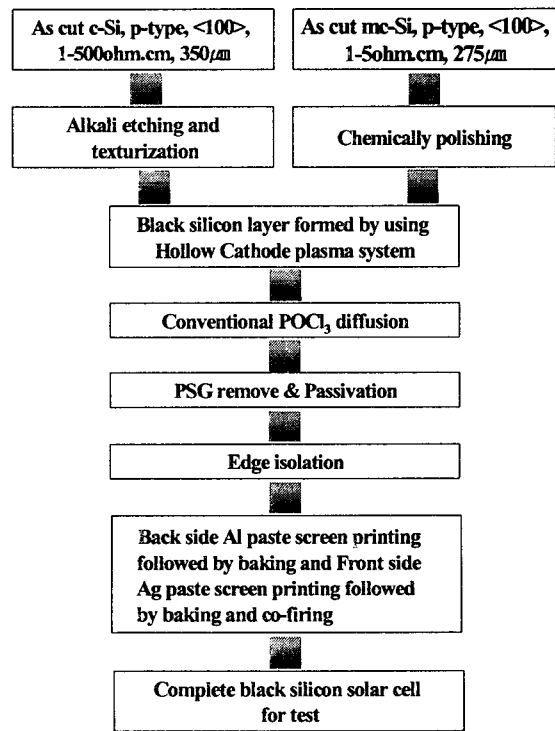


그림 2 단결정, 다결정 블랙 실리콘의 제작 공정을 위한 블록 다이어그램.

Fig. 2 Block diagram of detail procedure of fabrication of black c-Si and mc-Si solar cells.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 다결정 블랙 실리콘 표면의 반사도로서, 비교를 위해 Polishing된 실리콘의 반사도와 함께 나타냈다. 표면 에칭된 블랙 실리콘은 가시영역 뿐만 아니라, IR 영역 부근에

서도 반사도가 거의 0을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

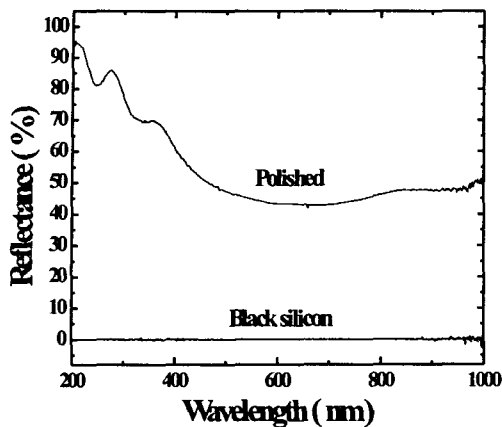


그림 3 다결정 블랙 실리콘과 polishing된 실리콘 표면의 반사도 비교.

Fig. 3 Normal incidence spectral reflectance from multi-crystalline black silicon surface and polished silicon surface.

또한 블랙 실리콘의 표면 상태를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope (SEM)을 측정 하였는데, 그림 4(a), 그림 4(b)는 각각 단결정, 다결정 블랙 실리콘의 표면 SEM 사진이다. 이들 그림으로부터, 블랙 실리콘 표면이 많은 Column형 미세구조로 구성되어 있었다. Column형 미세구조는 50~100nm의 직경과 500nm의 심도를 가지고 있었고, 이러한 기술적인 상태의 범위는 대면적 블랙 실리콘 표면을 위한 우수한 균일도 획득에 용이한 정밀도이다. Siliconoxyfluoride 막을 가진 에칭된 Column형 미세구조의 외곽 Passivation은 실리콘 표면에서의 산소 함유량에 매우 민감하다. 산소의 결핍은 블랙 실리콘 표면에서 Polishing된 실리콘 표면으로 변화하는 중요한 원인이 된다. 본 실험이 시도한 Hollow Cathode 시스템에서, RF Hollow Cathode 방전은 기존의 RF Parallel Plate 방전과 비교하여 크기의 배열에 의해 플라즈마 밀도의 개선을 가능하게 한다. 플라즈마 밀도의 증가는 Hollow Cathode 형태에 따라 획득하였고, 이는 서로 맞서는 2개의 RF electrode 상에 음의 Self-bias 전압이 전자의 밀도를 증가시키고, 이들 전자들의 재결합률을 감소시키도록 돕는 소위 "electron mirror" 영향이다. 전자는 이온보다 더 빠른 이동도를 가졌고, 플라즈마가 초기화 되자마자 쉽게 전극에 집중된다. 다시 말해서, 이러한 사실은 전극 주위에 위치하는 dark space상에서의 전자의 소멸을 의미하는 것이다. RF Hollow Cathode 전극의 표면은 인가된 RF 최대 전압의 거의 절반의 값과 동일한 Self-bias를 요구한다. RF 전극 표면 전압은 반복되는 주기에 매우 짧은 시간동안 Positive가 나타나기 때문에, Ion bombardment 거의 연속적으로 나타난다. 이온들이 높은 주파수(>4MHz)로 Sheath 영역을 통과하는 도중에 많은 수의 진동을 겪기 때문에, 대부분의 이온에너지는 기판부근의 dark space를 통과한 bias 전압에 집중하게 된다. Hollow Cathode 표면에 생성된 전자는 반대편 내부 전극 공간을 횡단한다. 표면 전기장은 전자를 위한 Mirror로서 제공

되어지기 때문에, 전자는 양쪽으로부터 Glow space plasma region으로 이동하게 된다. 이러한 전극 형태는 전자의 진동을 일으키고, 일반적인 Parallel Plate RF Plasma 방전과 비교해서 전자에 대한 Ionization collision의 수를 증가시킨다. 또한 동일한 power에서의 일반적인 RF 방전과 비교하여, 저전압은 높은 식각률을 위한 더 높은 ion flux를 의미한다

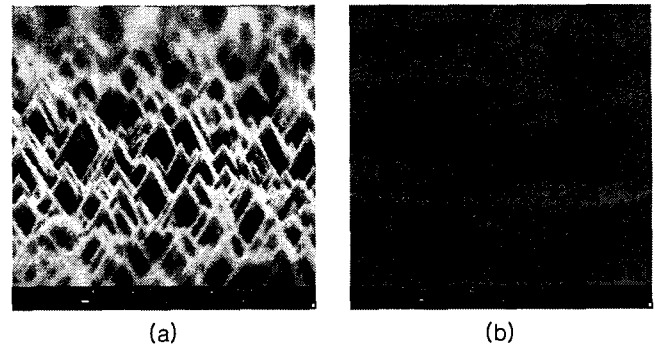


그림 4 단결정 블랙 실리콘(a), 다결정 블랙 실리콘(b)의 표면 SEM 사진.

Fig. 4 SEM photographs of top view of (a) black c-Si and (b) black mc-Si surfaces.

그림 5(a), 그림 5(b)은 본 실험에서 제작된 103×103mm²의 블랙 단결정 실리콘과 100×100mm²의 블랙 다결정 실리콘을 나타낸 것이다. 또한 그림 6(a)와 그림 6(b)는 블랙 실리콘 태양전지의 Light illuminated current-voltage(LIV) 특성을 나타낸 것인데, 25°C에서 100mW/cm², AM1.5(air mass) global spectrum의 조건으로 측정 되었다.

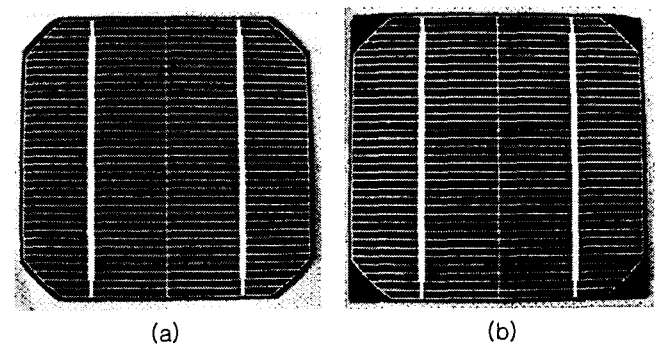


그림 5 본 실험에서 제작된 103×103mm²의 블랙 단결정 실리콘과 100×100mm²의 블랙 다결정 실리콘

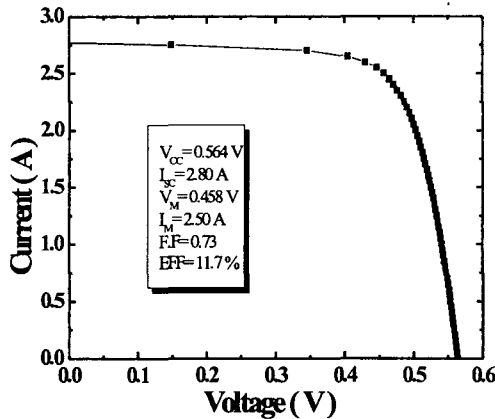
Fig. 5 Photographs of (a) 103mm×103mm black c-Si solar cell and (b) 100mm×100mm black mc-Si solar cell.

표 1은 본 실험에서 제작된 블랙 실리콘 태양전지의 전기적 특성을 나열한 것이다. 이 결과로부터 단결정, 다결정 실리콘 태양전지 모두가 낮은 개방 회로 전압이 발견 되었다. 이러한 현상은 제작된 태양전지의 접합을 가로지르는 분기 경로 때문이라 사료된다.

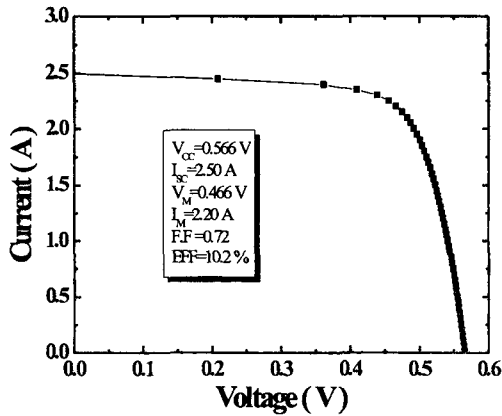
표 1 제작된 블랙 실리콘 태양전지의 전기적 특성

Table 1 The electrical properties of fabricated black silicon solar cell.

Type of solar cell	Area of solar cell (cm ²)	Method of doping	V _{oc} (Volt)	I _{sc} (Amp)	F.F	Efficiency (%)
c-Si	98	POCl ₃	0.564	2.80	0.73	11.7
mc-Si	100	POCl ₃	0.566	2.50	0.72	10.2



(a)



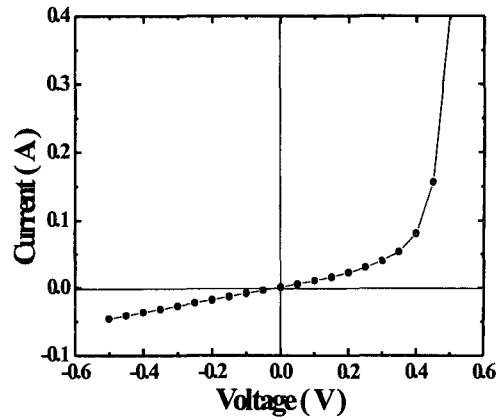
(b)

그림 6 (a) 98cm²의 단결정 블랙 실리콘과 (b) 100cm²의 다결정 블랙 실리콘 태양전지의 Light illuminated current-voltage(LIV) 특성

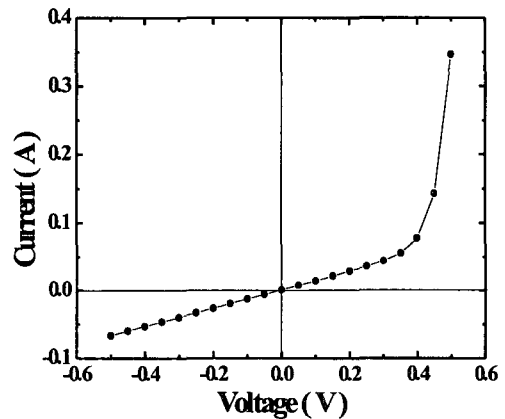
Fig. 6 Illuminated IV characteristics of (a) 98cm² pseudo square black mono-crystalline silicon solar cell, (b) 100cm² black multi-crystalline silicon solar cell.

그림 7(a), 그림 7(b)에서 나타난 dark current-voltage (DIV)로부터, 누설 전류가 단결정, 다결정 태양전지 각각 $5 \times 10^{-2} \text{A}$ 와 $8 \times 10^{-2} \text{A}$ 임을 알 수 있었는데, 앞에서 언급한 바와 마찬가지로 높은 누설 전류의 원인은 제작된 태양전지의 접

합을 가로지르는 분기 경로라 사료되고, 결과적으로 낮은 개방 회로 전압과 효율에 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서의 RF Multi-Hollow cathode 플라즈마 시스템은 태양전지 양산화에 적용할 수 있는 균일한 표면 에칭된 블랙 실리콘 생산이 가능하다.



(a)



(b)

그림 7 (a) 98cm²의 단결정 블랙 실리콘과 (b) 100cm²의 다결정 블랙 실리콘 태양전지의 dark current-voltage(DIV) 특성

Fig. 7 Dark IV characteristic of (a) 98cm² pseudo square black mono-crystalline silicon solar cell, (b) 100cm² black multi-crystalline silicon solar cell.

4. 결 론

본 실험에서 표면 에칭된 블랙 실리콘의 반사도가 거의 0을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 실리콘 웨이퍼 표면은 직경 50~100nm와 심도 약 500nm를 가진 column형 미세구조로 구성되었다. 또한 대량 생산 라인 시스템을 이용하여 단결정 블랙 실리콘 태양전지 11.7%, 다결정 블랙 실리콘 태양전지 10.2%의 효율을 획득할 수 있었다. 따라서 본 실험에서

사용한 RF Multi-Hollow cathode 플라즈마 시스템은 태양전지 양산화에 적용할 수 있는 균일한 표면 에칭된 블랙 실리콘 생산이 가능하고, 태양전지 공정 설비 파라미터의 적절한 개선으로 더 향상된 블랙 실리콘 태양전지의 제작이 가능하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라구축 지원 사업의 지원에 의해서 수행된 연구결과입니다.

참고 문헌

- [1] P. Campbell and M. A.Green, J.Appl.Phys.62 (1987) 243.
- [2] P. Fath, G. Wileke, E. Bucher, J. Szlufcik, R.M. Murti, K. De Clercq, J. Nijs, R. Mertens, Proc. of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1994) 1347-1350.
- [3] U. Kaiser, M. Kaiser and R. Schindler, Proc. of the 10th EC Photovoltaic solar energy conf., (1991) 293-294.
- [4] S. Narayanan, Ph.D. Thesis, University of New South Wales, May, 1989.
- [5] M. Lipiski, P. Panek, Z. wiatek, E. Beltowska, R. Ciach, Solar Energy Materials and Solar Cells, 72 (2002) 271-276.
- [6] R. Guerrero-Lemus, C. Hernandez-Rodriguez, F. Ben-Hander, J. M.Martnez-Duart, Solar Energy Materials and Solar cells 72 (2002) 495-501.
- [7] M. Saadoun, H. Ezzaouia, B. Bessas, M. F. Boujmil, R. Bennaceur, Solar Energy Materials and Solar cells 59 (1999) 377-385.
- [8] S. Winderbaum, O. Reinhold, F. Yun, Solar Energy Materials and Solar Cells, 46 (1997) 239-248.
- [9] Y. Inomata, K. Fukui, K. Shirasawa, Solar Energy Materials and Solar cells, 48, Part- II (1997) 237-242.
- [10] H. Jansen, M. Boer, J. Burger, R. Legtenberg, M. Elwenspoek, Microelectronic Engineering 27 (1995) 475-480.
- [11] D.S. Ruby, W.K. Schubert, J.M. Gee, S.H. Zaidi, U.S. patent No. 6091021.
- [12] D.S. Ruby, S.H. Zaidi, U.S. patent No. 6329296.
- [13] C. M. Horwitz, in S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, W. D. Westwood (eds.) Handbook of Plasma Processing Technology, Chapter 12, Noyes Publ., Park Ridge NJ,1990, p308.

저자 소개



유진수(柳鎭洙)

1971년 5월 15일 생. 2000년 성균관대 정보통신공학부 졸업. 2002년 동 대학원 정보통신공학부 졸업(석사). 현재 동 대학원 박사과정

Tel : 031-299-6570,

Fax : 031-290-7159

E-mail : jsyoo@joy.skku.ac.kr



임동건(林東建)

1970년 1월 4일 생. 1997년 성균관대 전기공학과 졸업. 1999년 동대학원 전기전자 및 컴퓨터공학과 졸업(석사). 2002년 동대학원 졸업(공학박사). 현재 국립충주대 전자공학과 전임강사

Tel : 043-841-5172,

Fax : 031-841-5160

E-mail : dglim97@chungju.ac.kr



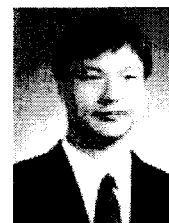
양계준(梁桂僑)

1978년 충남대 공업교육과 졸업. 1984년 충북대 전기공학과 대학원 졸업(석사). 1994년 성균관대 전기공학과 졸업(공학박사). 1987년~현재 국립충주대 교수

Tel : 043-841-5171,

Fax : 043-841-5160

E-mail : keajoon@chungju.ac.kr



이준신(李準信)

1962년 12월 7일 생. 1989년 성균관대 전기공학과 졸업. 1991년 State University of New York 졸업(석사). 1994년 동대학원 졸업(공학박사). 2000년~현재 성균관대 정보통신공학부 부교수

Tel : 031-290-7139,

Fax : 031-290-7179

E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr