

# 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실 감소를 위한 표면구조 개선에 관한 연구

이은주\*, 이수홍

## Investigation of the surface structure improvement to reduce the optical losses of crystalline silicon solar cells

Eunjoon Lee, Soohong Lee

**Abstract** Reduction of optical losses in crystalline silicon solar cells by surface modification is one of the most important issues of silicon photovoltaics. Porous Si layers on the front surface of textured Si substrates have been investigated with the aim of improving the optical losses of the solar cells, because an anti-reflection coating and a surface passivation can be obtained simultaneously in one process. We have demonstrated the feasibility of a very efficient porous Si AR layer, prepared by a simple, cost effective, electrochemical etching method. Silicon p-type CZ (100) oriented wafers were textured by anisotropic etching in sodium carbonate solution. Then, the porous Si layer were formed by electrochemical etching in HF solutions. After that, the properties of porous Si in terms of morphology, structure and reflectance are summarized. The surface morphology of porous Si layers were investigated using SEM. The formation of a porous Si layer about 0.1 $\mu$ m thick on the textured silicon wafer result in an effective reflectance coefficient  $R_{eff}$  lower than 5% in the wavelength region from 400 to 1000nm. Such a surface modification allows improving the Si solar cell characteristics.

**Key words** Solar cell(태양전지), Texturing(텍스처링), Anti-reflection coating(반사방지막), Silicon(실리콘), Porous silicon(다공성 실리콘), Reflectance(반사율)

\* 세종대학교 전자공학과  
 ■E-mail : eunjoo@sju.ac.kr ■Tel : (02)3408-3879 ■Fax : (02)3408-3329

### subscripts

ARC : anti-reflection coating  
 PSi : porous silicon

### 1. 서론

결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 줄이는 방법에는 여러 가지가 있는데, 그중 가장 일반적으로 적용되는 방법이 texturing과 anti-reflection coating(ARC) 이다. Texturing 기술로는 전체 입사된 빛의 약 10% 가까이 반사를

줄일 수가 있으며 ARC로 약 5~3% 정도까지 반사를 줄일 수 있다.

단결정 실리콘의 anisotropic(이방성) texturing은 태양전지에서 광반사를 효과적으로 줄이기 위한 방법으로 잘 알려져 있다. 일반적으로 NaOH 또는 KOH에 IPA(isopropyl alcohol)를 첨가한 용액을 사용한다.<sup>(4-3)</sup> 이들 용액은 Si wafer의 (100)과 (111) 방향에 따른 식각 속도가 다르고, 그 결과 (100) 방향에 random한 upright pyramid를 형성한다. 일반적으로 texturing 후에 400~1100nm 파장 영역에서 silicon 표면의 평균 반사율은 약 36%에서 12%까지 감소된다. 산업적인 면에서 IPA를 사용한 random pyramid texturing의 단점은 재현성 있는 결과를 얻기가 어렵다는 점이다. 이와 같은 용액은 IPA의 끓는점(~82°C)에 가까운 온도에서만 적당한 식각 속도를 유지할 수 있는데, texturing 공정 동안에 IPA는 증발하고, 용액의 조성이 계속 변하기 때문이다. 또한 IPA를 공정 중에 제어하거나 다시 채워 넣기가 어렵고, IPA를 사용하면 비용이 높고, 유해하다는 단점이 있다.<sup>(4)</sup> KOH/IPA를 대체하는 방법으로 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 적용한 texturing 법에 대해 Chaoui et al.이 연구하였고,<sup>(5)</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30wt% 용액에서 100°C, 30분 동안 texturing한 결과 약 12% 정도의 반사율을 얻었다. 또한 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 보다 저렴하여 texturing 공정비용을 줄일 수 있을 것으로 기대되는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 texturing에 적용하여 반사율 약 12%를 얻었다.<sup>(6)</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 경우 다른 alkaline solution을 이용한 silicon etching에 비해 작고 조밀한 random pyramid 형성이 가능하기 때문에 태양전지 제작을 위한 후속 공정 중에 pyramid tip의 손상이 거의 없이 cell 제작이 가능할 것으로 생각된다.

최근 결정질 실리콘 태양전지의 반사방지막으로 PSi 막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. PSi의 경우 microelectronics, photoelectronics 등 응용분야가 다양하고, photovoltaics에도 이미 여러해 전부터 광범위하게 연구되어 적용된 사례가 보고되었다.<sup>(7-8)</sup> PSi는 HF(Hydrofluoric) solution에서 electrochemical etching과 chemical etching이라는 두 가지 방법으로 얻을 수 있다. 두 방법 모두 부분적인 porous selective emitter를 갖는 새로운 type의 photovoltaic cell을 제작하기 위해 사용된다. chemical etching법은 대량생산에 적용 가능 하지만, PSi 형성 기구가 여러가지 외부 변수(HF solution concentration,

temperature, etching time)에 의해 제어되는 결점이 있다. 이에 반해 electrochemical etching법은 PSi의 porosity를 결정하기 위한 주요 parameter가 current density 이므로 막 구조 제어가 용이하고 재현성 있는 결과를 얻을 수 있기 때문에 태양전지 제작 공정에 적용 가능한 방법으로 기대된다. 태양전지에서 PSi layer는 여러 가지 역할을 할 수 있는데, 일반적으로 ARC로 이용하는 방법이 잘 알려져 있다. 이 밖에도, 표면에 요철 구조를 만들어 light trapping 효과를 증대시키거나, single emitter를 형성한 cell에서 전극부분을 제외하고 PSi layer를 형성하여 selective emitter를 만드는 효과를 얻을 수 있는 등의 다양한 역할을 할 수 있다.

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 줄이기 위하여 표면 구조를 개선하는 두 가지 방법으로서 기판 texturing을 위해 표면에 조밀한 random pyramid를 형성하는 방법과, 그 위에 ARC 역할을 하는 PSi layer를 형성하는 방법을 적용함으로써 이와 같은 방법들이 태양전지에 적용할 경우 기대되는 성능 향상 효과에 대해 논의하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 이용한 기판은 Cz p-type, (100) silicon wafer이며, 크기는 30mm×30mm의 정사각 형태로 가공한 것을 사용하였다. 기판은 etching을 진행하기 이전에 cleaning 하여 표면 오염을 제거하였고, 표면의 native oxide를 제거하기 위해 묽은 HF 수용액에 dipping 하였다.

준비된 기판을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액에서 etching 하였다. 표면 texturing 위한 용액은 25wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액에 NaHCO<sub>3</sub>를 첨가하여 제작되었다. 실험 조건은 90~100°C 온도에서 5~30분 동안 진행하였다. 각 온도와 시간에 따라 texturing한 silicon 표면 pyramid 구조를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하고, 400~1000nm 파장 영역에서 반사율을 측정하였다.

표면 texturing한 기판과 표면처리 하지 않은 bare Si wafer 기판을 HF, ethanol 혼합 용액에서 electrochemical etching을 하였다. PSi 제작을 위해 single tank 형태의 teflon bath를 이용하였다. 양극에 Si 기판을, 음극에 Pt plate를 연결하고 HF 용액에서 전류를 흘려주었다. 전류밀도 약

5~50mA/cm<sup>2</sup> 조건에서 potentiostate를 이용하여 수초~수십초 동안 electrochemical etching을 진행하였다. Random pyramid에 형성된 PSi의 표면 및 단면 구조를 SEM으로 관찰하였고, 표면 반사율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

단결정 실리콘 표면에 광학적 손실을 줄이기 위한 방법으로 texturing과 AR coating을 적용하였다. Texturing을 위해 sodium carbonate solution을 이용하였으며, AR coating을 위해 표면에 porous Si layer를 형성하였다. 각 방법의 형성 조건에 따른 구조적, 광학적 특성을 분석하고, 태양전지에 적용 가능한 최적의 조건을 선정하였다.

#### 3.1 Surface texturing

단결정 실리콘 표면에 sodium carbonate 용액을 이용하여

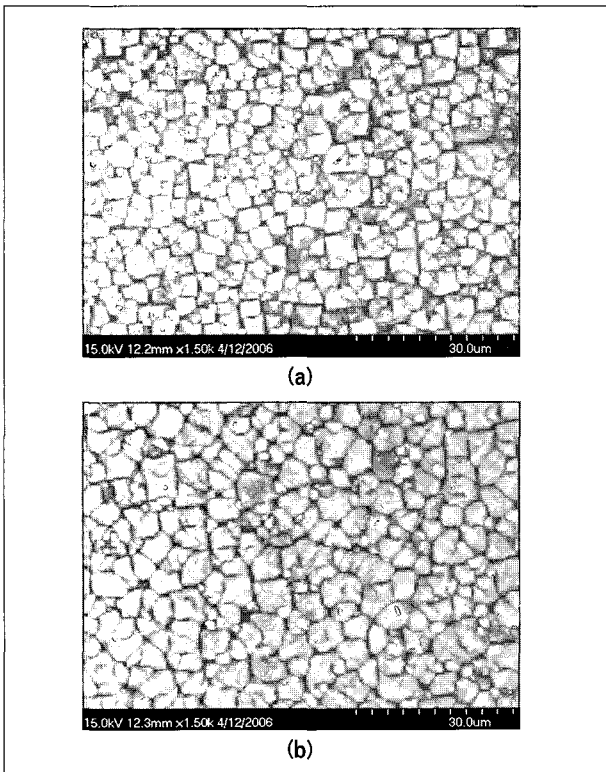


Fig. 1 Texturing 조건에 따른 silicon 표면 SEM 관찰 (a) 95 , 10min. (b) 100 , 10min.

온도 및 시간을 변수로 하고 random pyramid를 형성하였고, 각 조건에 따른 표면 특성 및 반사율을 평가하였다. 표면을 SEM으로 관찰한 결과(그림1), 일반적인 alkaline solution을 이용한 etching에 비해 pyramid 크기가 작고 조밀하게 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 etching 온도가 100°C에 가까운 경우, 약 95°C에서 etching한 경우에 비해 pyramid의 형성 밀도가 높았고, 상대적으로 pyramid 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2. Texturing 조건에 따른 표면 반사율 측정. Etching 온도에 따른 반사율 비교.

반사율 측정 결과(Fig. 2) etching 온도가 높을수록 반사율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 SEM 표면 관찰 결과에서도 알 수 있듯이 공정 온도가 높은 경우 상대적으로 pyramid의 형성 밀도가 높고 크기가 균일하기 때문인 것으로 생각된다. 100°C에서 공정을 진행한 경우 400~1000nm의 파장영역에서 반사율은 약 12% 까지 낮아졌다.

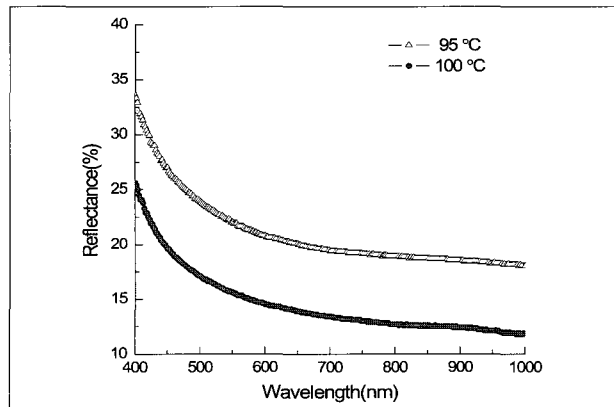


Fig. 2 Texturing 조건에 따른 표면 반사율

#### 3.2 Porous Si layer 형성

표면 처리를 하지 않은 실리콘 표면에 porous silicon 막을 형성한 기판과 표면 texturing을 한 후 porous Si을 형성한 기판 각각의 표면 구조와 반사율을 관찰하였다. Texturing으로 random pyramid를 형성하고 다공성 막을 제작한 경우 Fig. 3과 같이 pyramid 표면에 전체적으로 균일하게 pore가 형성되었다. SEM으로 random pyramid 표면을 자세히 관찰한 결과 pyramid에 수 nano 크기의 pore가 고르게 분포되어있음

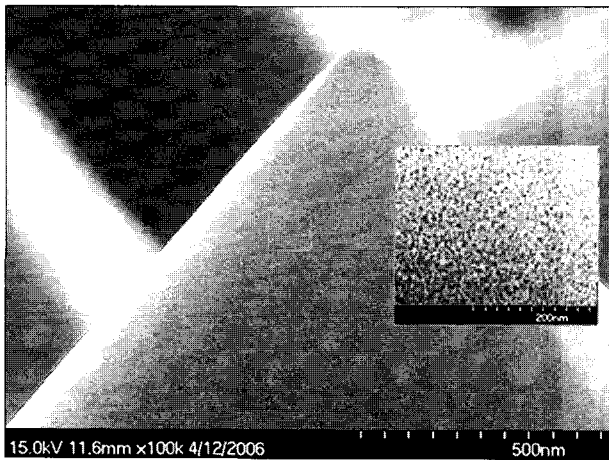


Fig. 3 Random pyramid에 형성된 PSi

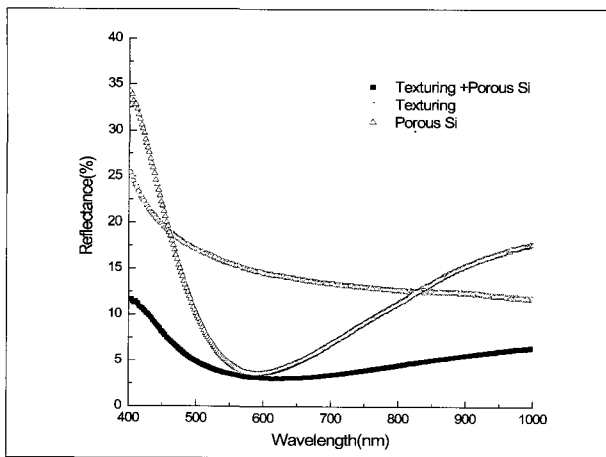


Fig. 4 표면 구조에 따른 반사율 비교.  
Texturing, PSi, Texturing+PSi

을 확인할 수 있었다. 표면 구조상 수  $\mu\text{m}$  크기의 pyramid를 형성한 후에 수 nm 크기의 미세한 요철을 다시 형성함으로써 광수집 효과를 극대화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 4에 표면에 random pyramid만 형성한 경우, PSi만 형성한 경우, pyramid와 PSi를 함께 형성한 경우 각각의 반사율을 나타내었다. 표면에 pyramid를 형성한 경우 최소 반사율이 약 12%로 낮아졌으며, PSi를 형성한 경우 최소 약 5%까지 반사율을 낮출 수 있었다. 표면에 pyramid와 PSi를 함께 적용한 경우에는 400nm-1000nm의 파장 영역에서 전체적으로 현저히 낮은 반사율을 나타냄으로써, 최소 반사율 약 4%까지 도달하였다. 이것은 단결정 실리콘 기판 표면에 KOH etching으로 texturing을 하고,  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{MgF}_2$ 나  $\text{ZnS}$  등으로 ARC를

형성한 경우의 표면 반사율 측정 결과[7]에 비해 매우 우수한 결과임을 알 수 있다. 또한 일반적인 ARC 형성 공정에 비해 PSi의 경우 제작이 용이하고 비용이 저렴한 장점도 있다. 따라서, 작은 크기의 pyramid를 형성하고, 그 위에 PSi layer를 제작한 표면 처리는 태양전지의 short circuit current density 증가는 물론 제작 공정비용 감소에도 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 줄이기 위한 방법으로 표면에 random pyramid를 형성하고, PSi를 제작하여 그 구조적 광학적 특성을 평가하였다. Random pyramid를 적용한 texturing으로 표면 반사율을 최소 12%까지 낮출 수 있었으며, 그 위에 ARC 역할을 하는 PSi를 제작함으로써 최소 약 4% 정도까지 표면 반사율을 낮추었다. 400~1000nm 파장 영역에서 반사율이 고르게 낮아지는 효과를 볼 수 있었으며, 실리콘 태양전지에 일반적으로 사용하는 ARC 막에 비교하여도 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 향후 결정질 실리콘 태양전지에 적용하여 광흡수를 최대화함으로써 변환효율 향상은 물론 제작비용 감소에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

## 후기

본 연구는 서울시 산학연협력사업의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- (1) Chitre SR., Proceedings of the 13th IEEE International Photovoltaic Specialist Conference, Washington, DC. 1978, 152-154
- (2) King DL, Buck ME., Proceedings of the 22nd IEEE International Photovoltaic Specialist Conference, Las

Vegas, 1991, 303-308

- (3) Vazsonyi E, De Clercq K, Einhaus R, Van Kerschaver E, Said K, Poortmans J, et al., Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 1999, 57, 179-88
- (4) I.Melnyk et al., 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 7-11 June 2004 Paris
- (5) R.Chaoui, M.Lachab, F.Chiheub and N.Seddiki, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference

(Barcelona 1997) 812-814

- (6) Y.Nishimoto, K.Namba, Investigation of texturization for crystalline silicon solar cells with sodium carbonate solutions, Solar Energy Materials & Solar Cells 61 (2000) 393-402
- (7) Y.S.Tsuo et al., Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Louisville, Kentucky, May 1993, p.287
- (8) Z.N.Adamian et al. Investigations of solar cells with porous silicon as antireflection layer, Solar Energy Materials & Solar Cells 64 (2000) 347-351

**이은주**



1997 : 서울시립대학교 재료공학 공학사  
 1997~1999 : 서울시립대학교 재료공학 공학석사  
 1999~2004 : 삼성SDI 중앙연구소 전임연구원  
 2004~현재 : 세종대학교 전자공학과 박사과정

현재 세종대학교 전자공학과 박사과정  
 (E-mail : eunjoo@sju.ac.kr)

**이수홍**



1981 : 홍익대학교 금속공학 공학사  
 1986 : 동경공업대학 재료과학 석사  
 1991 : 호주 UNSW 전자공학과 공학박사  
 1992.8~1993.12 : 독일 막스플랑크 고체연구소 객원과학자  
 1994.1~2002.2 : 삼성종합기술원, 삼성SDI 태양전지팀장  
 2002.3~현재 : 세종대학교 전자공학과 교수/전략에너지 연구소 소장

현재 세종대학교 전자공학과 교수  
 (E-mail ; shl@sejong.ac.kr)