

고효율 다결정 실리콘 태양전지 제작을 위한 나노크기의 피라미드 텍스처 제작

허 종^{1,2)} · 박민준¹⁾ · 지홍섭¹⁾ · 김진혁²⁾ · 정채환^{1)*}

¹⁾한국생산기술연구원 광에너지융합그룹, 광주광역시, 61012

²⁾전남대학교 신소재공학과, 광주광역시, 61186

Nanoscale Pyramid Texture for High Efficiency Multi-Crystalline Silicon Solar Cells

Jong Heo^{1,2)} · Min-Joon Park¹⁾ · Hong sub Jee¹⁾ · Jin Hyeok Kim²⁾ · Chaehwan Jeong^{1)*}

¹⁾Applied Optics and Energy Research Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea

²⁾Department of Material Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

ABSTRACT: Nanoscale textured black silicon has attracted intensive attention due to its great potential as applications in multi-crystalline silicon-based solar cells. It absorbs sunlight over a broad range of wavelengths but introduces large recombination centers, non-uniform doping into cell. In this study, we present a metal-assisted chemical etching technique plus alkaline etching process to fabricate nanoscale pyramid structures with optimized condition. To make the structures, silver nanoparticles-loaded mc-Si wafer was submerged into H₂O₂/HF solution first for nanohole texturing the wafer and textured wafer etched again with KOH solution for making nanoscale pyramid structures. The average reflectivity (350-1050 nm) is about 8.42% with anti-reflection coating.

Key words: Multi-crystalline silicon, Solar cell, Nano-pyramid, Surface texturing, Photovoltaic

1. 서론

실리콘(Si)은 충분한 매장량과 낮은 유해성으로 인해 태양광 산업에서 가장 각광받고 있는 물질로 전체 태양광 시장의 90% 이상을 차지하고 있다. 이중 multi-crystalline silicon (mc-Si)을 이용한 태양전지는 전체 실리콘 태양광 시장의 70%를 차지하고 있지만, mc-Si이 갖는 다수의 grain boundary와 상부 textured surface의 낮은 광흡수율로 인하여 single-crystalline silicon (sc-Si) 태양전지에 비해 ~2% 낮은 광전환 효율을 보인다. mc-Si의 경우, sc-Si과 달리 isotropic alkali etching을 이용한 마이크로 사이즈의 피라미드 texturing이 불가하기 때문에 광반사율이 높게 나타난다. 이로 인하여, 표면 texturing과 반사방지막 코팅을 포함한 경우, sc-Si 태양전지의 광반사율은 350~1050 nm 파장대 영역에서 ~5%정도이지만 mc-Si 태양전지의 광반사율은 10% 이상을 보인다¹⁻³⁾.

이러한 단점을 극복하기 위하여, 최근 레이저 식각법⁴⁾, reactive

ion 식각법⁵⁾, 무전해 식각법⁶⁾ 등을 이용하여 광반사율이 0%에 가까운 nano-textured black multi-crystalline silicon (Bmc-Si)이 각광받고 있다. 이러한 nano-textured Bmc-Si은 높은 광흡수율을 갖지만, 그에 따른 surface recombination center의 증가로 실질적인 태양전지 효율 증가에 크게 영향을 미치지 못한다. 또한 실리콘 표면에 고종횡비의 구조체가 형성되므로 균일한 전극 형성에도 어려움이 있다^{7,8)}.

이에 본 연구에서는, 값비싼 진공장비 없이 wet-hood 안에서 공정이 진행되는 무전해 식각법과 추가적인 alkali-based 식각법을 통하여 mc-Si 표면에 나노사이즈의 피라미드 구조체를 제작하였다. 이를 통하여 균일한 상부전극 형성이 가능하며, mc-Si 태양전지의 단점인 낮은 광흡수율도 높일 수 있는 나노사이즈 피라미드 구조체 최적화 연구를 실행하였다.

2. 실험

2.1 실리콘 웨이퍼 saw damage 제거 공정

표면의 나노사이즈 피라미드 구조는 wet-based 공정으로 Ag nano particle을 이용한 무전해 식각법과 KOH를 이용한 추가적

*Corresponding author: chjeong@kitech.re.kr

Received November, 21, 2016; Revised December, 21, 2016;

Accepted December, 23, 2016

인 alkali-based 식각법을 통하여 제조되었다. 200 μm 두께의 mc-Si 웨이퍼($\rho=0.5\text{-}3.0\ \Omega\cdot\text{cm}$)를 $40\times 40\ \text{mm}^2$ 크기로 잘라 기판을 준비하였다. 준비된 기판을 CH_3COOH 와 HF , HNO_3 를 10:3:6의 비율과 10:6:6의 비율로 혼합한 용액에 1분 담지하여 웨이퍼 표면의 saw damage를 제거한 후, 1:10의 비율로 희석된 HF 수용액에 담지하여 표면에 형성된 native oxide를 제거한다.

2.2 나노 피라미드 구조 제작 및 반사방지막 코팅 공정

saw damage가 제거된 실리콘 기판을 10 mM의 AgNO_3 와 4.8 M의 HF 용액에 10초간 담지하여 Fig. 1(a)에서처럼 표면에 Ag particle을 형성하였으며, 곧바로 4.8 M의 HF 와 0.5 M의 H_2O_2 용액에 1분을 담지하여 Fig. 1(b)와 같이 식각하여 nanohole 구조를 우선 제작하였다. 무전해 식각법을 통한 nanohole 제작 공정 후, 남아있는 Ag particle은 HNO_3 용액에 3분간 담지하여 제거하였다. nanohole 구조가 형성된 기판을 80°C 의 0.01 M KOH 수용액에 4, 5, 6분간 각각 담지하여 나노사이즈의 피라미드 구조체를 Fig. 1(c)와 같이 형성하였다.

입사광의 흡수율을 극대화하기 위하여 plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) 을 이용하여 반사방지막 층을 증착하였다. 본 실험에 적용된 반사방지막은 80 nm 두께의 SiNX:H 박막으로 2.1의 굴절률을 가지며, 이는 최적화된 조건으로 보고되어 있다⁹⁾.

2.3 특성분석

제작된 나노 피라미드 구조는 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, FEI)을 이용하여 분석하였다. 또한, 제작된 나노 피라미드의 광특성을 분석하기 위하여 Perkin Elmer Lambda 750 UV/Vis/NIR spectrophotometer를 적분구와 함께 이용하여 측정하였다.

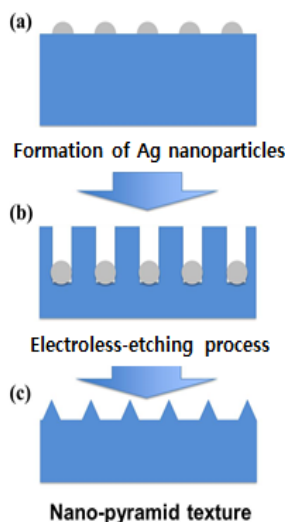


Fig. 1. Schematics of three steps preparing nanoscale pyramid texture

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 mc-Si 웨이퍼의 saw damage를 제거 한 후의 표면을 SEM 분석을 통해 나타내었다. Fig. 2(a)는 CH_3COOH 와 HF , HNO_3 를 10:3:6의 비율로 혼합한 용액에 담지 하였으며, Fig. 2(b)는 10:6:6의 비율로 혼합한 용액에 담지하였다. 위의 비교를 통하여 HF 용액의 비율을 높일수록 표면의 거칠기가 거칠어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 각각의 조건에서 saw damage가 제거된 웨이퍼의 광 반사율을 측정한 데이터이다. 광 반사율 데이터에서 알 수 있듯이 표면의 거칠기가 큰 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HF}:\text{HNO}_3 = 10:3:6$ 의 비율로 혼합한 용액에 담지한 웨이퍼의 반사율은 350-1050 nm 파장 영역에서 28.1%를 보인 반면, 상대적으로 거칠기가 작은 10:6:6의 비율의 용액에 담지되었던 웨이퍼의 광반사율은 32.8%를 보였다.

Fig. 4은 무전해 식각법을 통하여 nanohole 구조체 제작 후, 추가적인 alkali-based 식각 시간을 조절하여 나노사이즈 피라미드 구조체를 제작한 SEM 분석 자료를 보여준다. Nanohole 구조체가 형성되어 있는 기판에 추가적인 alkali-based 식각을 5분 동안 진행하였을 경우 가장 최적화된 나노사이즈 피라미드 구조체를 형성 할 수 있었다 (Fig. 4(b)). 반면에 Fig. 4(a)에서 보듯이 alkali-based 식각 시간이 4분일 경우, 기판에 형성되어 있던 nanohole 구조체가 남아 있는 것을 확인 할 수 있다. 이는 추가적인 alkali-based 식각 시간이 부족하여 발생된 현상이며, 이와는 반대로 Fig. 4(c)와 같이 6분 동안 alkali-based 식각을 진행한 경우 형성된 나노사이즈 피라미드의 형태가 과도한 식각으로 인해 희미해지는 것을 확인할 수 있다.

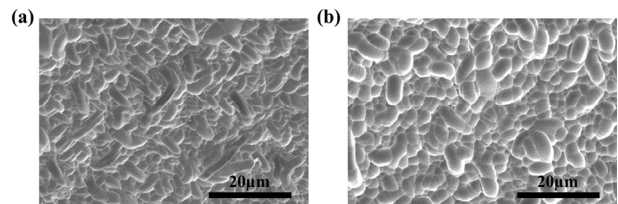


Fig. 2. SEM surface image of $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}/\text{HNO}_3$ acid etching. The ratio of mixture is (a) 10:3:6 and (b) 10:6:6

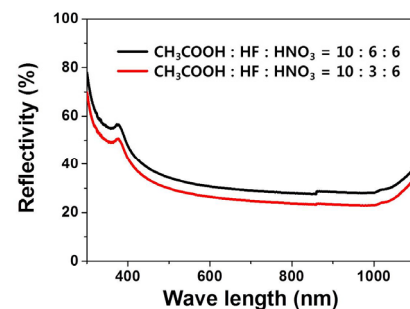


Fig. 3. Reflectivity of acid-etched mc-Si substrate

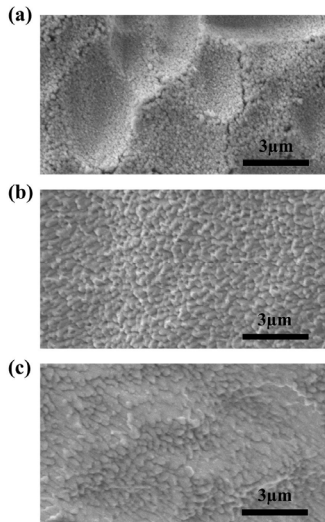


Fig. 4. SEM surface image of post-etching in KOH solution to convert nanohole texture in to the nanoscale pyramid texture. The time of post-etching is (a) 4 min, (b) 5 min, and (c) 6 min

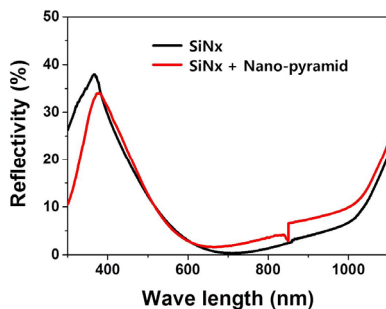


Fig. 5. Reflectivity of mc-Si substrate after anti-reflection coating with nanoscale pyramid

Fig. 5은 나노사이즈 피라미드의 유무에 따른 광학적 특성 변화를 분석한 데이터이다. 나노사이즈 피라미드를 제작하지 않은 기판과 제작한 기판에 각각 PE-CVD 공정을 이용하여 80 nm 두께의 반사방지막 코팅을 진행 한 후 반사율을 측정하였다. 그 결과, 나노사이즈 피라미드를 제작하지 않은 기판의 경우 350~1050 nm 파장대 영역에서 9.90%의 광반사율을 보였지만, 나노사이즈 피라미드를 제작한 경우 8.42%의 광반사율을 보였다. 특히 나노사이즈 피라미드 제작에 따른 650-1050 nm 파장 영역에서의 광흡수율 향상이 눈에 띄었다. 나노사이즈 피라미드 제작에 따른 광반사율(3.30%)이 그렇지 않은 샘플(5.81%)에 비하여 약 43%의 광반사율 저감효과를 갖는 것으로 분석되었다. 이를 통하여 나노사이즈 피라미드가 장파장 영역에서의 광반사율을 획기적으로 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 공정비용이 저렴한 무전해 식각법과 추가적

인 alkali-based 식각법을 이용하여 mc-Si 기판에 나노크기의 피라미드 구조체를 성공적으로 제작하였다. 나노크기의 피라미드 구조체는 장파장 영역에서의 광반사율을 크게 감소시키는 것으로 분석되었다. 이는 기존의 mc-Si 태양전지의 단점인 높은 광반사율을 효율적으로 감소시킬 수 있고, 상부전극 제작도 nano-textured Bmc-Si에 비하여 용이하기 때문에 mc-Si 태양전지의 효율 향상에 크게 기여할 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No.20143020010860)과 또한 한국생산기술연구원 기관고유사업(E0160065, E0160038)을 통해 수행한 연구 과제입니다.

References

1. C. Battaglia, A. Cuevas, S. D. Wolf, "High-efficiency crystalline silicon solar cells : status and perspectives" *Energy Environ, Sci.*, Vol. 9, pp. 1552-1576, 2016.
2. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables" *Prog. Photovoltaics*, Vol. 24, pp. 3-11, 2016.
3. X. Ye, S. Zou, K. Chen, J. Li, J. Huang, F. Cao, X. Wang, L. Zhang, X. F. Wang, M. Shen, X. Su, "18.45%-efficiency multi-crystalline silicon solar cells with novel nanoscale pseudo-pyramid texture" *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 24, pp. 6708-6716, 2014.
4. T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, E. Mazur, "Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 1673-1675, 1998.
5. J. Yoo, G. Yu, J. Yi, "Large-area multicrystalline silicon solar cell fabrication using reactive ion etching (RIE)" *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, Vol. 2, pp. 2-6, 2011.
6. F. Toor, H. M. Branz, M. R. Page, K. M. Jones, H. C. Yuan, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, pp. 103501-103504, 2011.
7. J. Oh, H. C. Yuan, H. M. Branz, "An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures" *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 7, pp. 743-748, 2012.
8. M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. T. Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, H. A. Atwater, "Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications" *Nat. Mater.*, Vol. 9, pp. 239-244, 2010.
9. J. Schmidt, M. Kerr, "Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride" *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, Vol. 65, pp. 585-591, 2001.