

결정질 실리콘 태양전지 표면 역 피라미드 구조의 특성 분석

양지웅¹⁾ · 배수현¹⁾ · 박세진¹⁾ · 현지연¹⁾ · 강윤묵²⁾ · 이해석²⁾ · 김동환^{1,2)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울특별시, 02841

²⁾그린스쿨대학원, 고려대학교, 서울특별시, 02841

Influence of Inverted Pyramidal Surface on Crystalline Silicon Solar Cells

Jeewoong Yang¹⁾ · Soohyun Bae¹⁾ · Se Jin Park¹⁾ · Ji Yeon Hyun¹⁾ · Yoonmook Kang²⁾ · Hae-Seok Lee²⁾ · Donghwan Kim^{1,2)*}

¹⁾Department of Material science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

²⁾KU-KIST Green School Graduate School of Energy and Environment, Korea University, Seoul 02841, Korea

Received July 23, 2018; Revised August 9, 2018; Accepted August 10, 2018

ABSTRACT: To generate more current in crystalline silicon solar cells, surface texturing is adopted by reducing the surface reflection. Conventionally, random pyramid texturing by the wet chemical process is used for surface texturing in crystalline silicon solar cell. To achieve higher efficiency of solar cells, well ordered inverted pyramid texturing was introduced. Although its complicated process, superior properties such as lower reflectance and recombination velocity can be achieved by optimizing the process. In this study, we investigated optical and passivation properties of inverted pyramid texture. Lifetime, implied-Voc and reflectance were measured with different width and size of the texture. Also, effects of chemical rounding at the valley of the pyramid were observed.

Key words: Surface texturing, Inverted pyramid, Crystalline silicon solar cell, Wet chemical etching, Chemical rounding

1. 서 론

결정질 실리콘 태양전지의 광전류 상승 및 변환 효율 상승을 위해서 다양한 방법의 표면 조직화 기술이 연구되었다. 실리콘 표면으로 입사되는 빛을 효과적으로 활용하기 위해 반사를 최소화하는 기술이 주요 목적으로 크게 표면에 요철 구조를 형성하는 텍스처링 및 매질과 물질 사이의 굴절률 차이로 반사를 줄이는 반사 방지막 증착 기술이 이에 해당된다^{1,2)}. 이 중 실리콘 표면 텍스처링 기술은 입사 광 경로를 증가시켜 효과적으로 표면에서의 반사도를 감소시키며 동시에 광흡수도를 증가시킬 수 있는 기술로 알려져 있다. 평탄화된 실리콘 표면의 경우 약 30%의 반사도를 갖지만 표면 텍스처링 구조가 존재할 경우 약 10% 이내의 반사도 값을 갖는 것으로 알려져 있다³⁾.

표면 텍스처링 조직화를 위한 방법으로는 산, 염기 용액을 활용한 용액 식각법 및 고 에너지 플라즈마를 활용한 건식 식각법이 있다. 현재 상용 구조의 단결정 실리콘 태양전지의 경우 대부분 KOH (Potassium hydroxide), TMAH (Tetramethylammonium

hydroxide) 등의 염기 용액을 사용하여 비등방성 식각을 통한 random 피라미드 형성을 통해 표면을 조직화 하고 있다^{4,6)}. 비등방성 식각은 용액 별 실리콘 결정면 방향에 대한 식각 속도의 차이를 활용한 것으로 염기 용액에 식각 속도가 상대적으로 느린 (111) 결정면이 드러남으로써 사면체 형태의 피라미드가 최종 표면 형상으로 남게 된다. 이를 규칙적으로 배열함과 동시에 기존 피라미드의 방향을 반전하여 표면 반사 손실을 최소화한 구조를 역 피라미드 구조라고 한다⁷⁾.

역피라미드 구조는 UNSW에서 개발한 고효율의 PERL 태양 전지에서 적용되었듯 표면 광 반사 손실을 최소화할 수 있는 효과적인 기술로 보고되고 있다⁸⁾. 역 피라미드 구조가 갖는 장점은 크게 두가지로 알려져 있다. 첫 번째로 표면으로 입사된 빛의 피라미드 내부에서 반사 경로가 증가하여 실리콘 내부로의 광 흡수가 증가한다⁹⁾. 역 피라미드의 경우 삼중 이상의 피라미드 내부 반사(triple bounce) 확률이 일반 피라미드 보다 증가함으로써 최종적으로 효과적으로 입사광을 흡수할 수 있다. 둘째, 태양전지 제작 시 표면의 전위 밀도(dislocation density)가 낮다¹⁰⁾. 다양한 표면 구조를 갖는 태양 전지를 제작 한 후 Secco 식각을 통한 전위 밀도 관찰 결과 역 피라미드가 가장 낮은 값을 가짐을

*Corresponding author: solar@korea.ac.kr

확인할 수 있다¹¹⁾. 표면의 전위는 고온 공정 동안 유전체 막과 실리콘의 서로 다른 팽창 계수로 인한 응력에 기인한다. 전위의 형성은 표면에서 결합으로 작용하여 광 생성 전하의 재결합을 유도함으로써 누설 전류를 증가시킬 수 있기 때문에 중요하게 제어되어야 한다.

본 논문에서는 단결정 실리콘 표면에 역 피라미드를 형성하고, 크기에 따른 광학적 및 패시베이션 특성 평가를 진행하였다. 또한 태양전지의 고효율화를 위해 전기적 재결합 손실 최소화를 위한 rounding 공정을 추가하고, 광학적 및 패시베이션 특성 분석을 진행하였다.

2. 실험 방법

역 피라미드구조는 포토리소그래피 공정과 습식식각공정을 통해 형성하였다. Cz-Si, (100), polished n-type, 675 μm 두께의 웨이퍼와 200 μm 두께의 태양전지용 웨이퍼를 준비한 후 RCA 클리닝방법을 이용하여 표면의 불순물을 제거하였다. PECVD를 이용하여 식각 베리어용 SiO_2 박막 200 nm를 증착한 후 특정 영역의 식각을 위하여 포토레지스트를 증착하였다. GXR601 포토레지스트를 2 μm 증착 후 특정 패턴을 갖는 마스크를 적용하여 노광 및 현상공정을 통해 특정 영역에 대한 포토레지스트를 제거하였다. 그리고 BOE (Buffered oxide etch) 용액을 이용하여 노출된 영역의 SiO_2 막을 제거하였다. 아세톤을 이용하여 남아있는 포토레지스트를 모두 지운 후 DI (Distilled water) : TMAH (Tetramethylammonium hydroxide (20 wt%)) : additive = 10.5 L : 400 ml : 68 ml 비율로 제조한 식각용액에 담가 80°C에서 30~40분간 식각공정을 진행하였다. 이때, 구현하고자하는 역 피라미드의 폭과 간격에 따라 식각시간을 변화시켰다. 이후 BOE용액을 이용하여 식각 베리어로 사용했던 SiO_2 막을 제거하여 역 피라미드 형태의 표면구조를 완성하였다.

역 피라미드구조의 rounding 효과를 확인하기 위하여 HF (49 wt%) : HNO_3 (70 wt.%)=1 : 50(%(v/v)) 비율로 제조한 용액에 200초간 담귀 주었다. 표면 구조 비교군으로 사용하기 위한 random 피라미드 구조는 RCA 클리닝 이후 포토리소그래피 공정 없이 동일 용액을 사용하여 80°C에서 30분간 식각하여 형성하였다. SDE (Saw damage etching) 구조는 RCA 클리닝 이후 TMAH (20 wt%)에 80°C에서 30분간 식각하여 형성하였다. 모든 샘플은 표면구조 형성 후 잔존하는 불순물 제거를 위하여 RCA 클리닝을 진행하였다.

제작한 표면 구조에 따른 광학적 특성은 UV-Vis spectrometry 측정을 통해 비교하였다. 또한, 패시베이션 특성 분석을 위하여 형성한 구조 위에 ALD (Atomic layer deposition) 를 이용하여 Al_2O_3 10 nm 증착 후 600°C에서 15분간 열처리를 하여 패시베이션막을 형성하고 QSSPC (Quasi-steady-state photoconductance) 측정법을 통해 표면 구조에 따른 i-Voc (Implied open-circuit

voltage), lifetime 비교를 진행하였다. Lifetime 비교를 위한 minority carrier density는 $1\text{E}16 \text{ cm}^{-3}$ 로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 역 피라미드 간격에 따른 광학적 특성 비교

앞서 실험 방법에서 살펴본 대로 역 피라미드 구조를 형성하기 위해서는 식각되는 패턴 사이에 일정한 간격의 배리어가 형성되게 된다. 식각공정의 변화에 따라 패턴 사이의 간격을 변화시킬 수 있으며, 최종 형태에 따른 특성이 변화될 수 있다. 따라서 본 실험에서는 패턴 사이의 간격 변화에 따른 광학적 특성 변화를 관찰하였다. 역 피라미드의 길이는 5 μm 로 고정을 한 상태에서 패턴과 패턴 사이의 간격을 1~3 μm 로 조절하면서 반사도 측정을 진행하였다. 그 결과는 Fig. 1과 같다. Reflectance 데이터를 바탕으로 계산된 400 nm~1100 nm 파장의 가중 평균 반사도 결과는 Table 1에 나타내었다. 패턴 사이 간격이 증가함에 따라 반사도가 상승하는 결과를 확인하였다. 그 원인을 확인하기 위해 표면 형상을 SEM (Scanning Electron Microscopy)로 관찰하였다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯, 패턴과 패턴 사이에는 식각

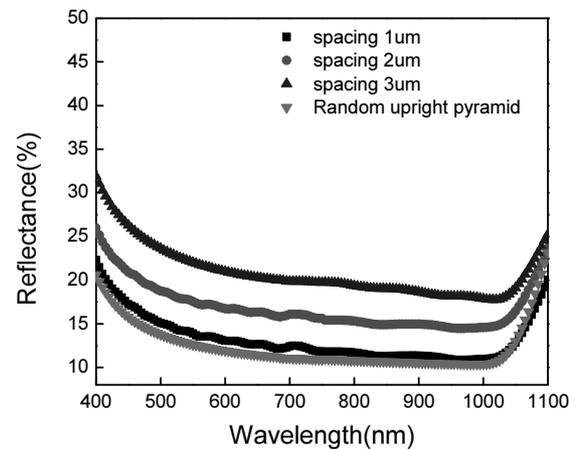


Fig. 1. Reflectance with different spacing

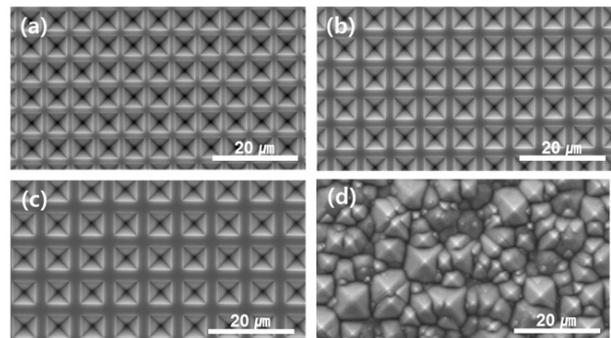


Fig. 2. SEM images of each pattern. (a) to (c) are inverted pyramid. The width is fixed at 5 μm . Spacings are (a) 1 μm , (b) 2 μm , and (c) 3 μm . (d) Random pyramid

되지 않은 실리콘이 드러난 영역인 spacing 영역이 존재함을 확인할 수 있다. 이 spacing 영역은 초기 실리콘 웨이퍼의 표면 상태와 동일하며 평탄화된 영역이라고 할 수 있다. 패턴 사이의 간격이 증가할수록 평탄화된 영역의 면적이 증가하고, 이에 따라 표면에서의 반사도가 증가하게 됨을 확인할 수 있다. 결과적으로 역 피라미드 형성 시 식각 시간, 리소그래피 마스크 디자인 등 공정 최적화를 통해 패턴과 패턴 사이의 간격을 최소화 하는 것이 광학적 손실을 줄이기 위해 중요하다고 할 수 있다.

3.2 역 피라미드 크기에 따른 광학적 특성 비교

다음으로 패턴 간 간격은 1 um로 고정된 상태에서 피라미드의 크기를 5 um, 6 um, 7 um로 변화시키며 따른 표면에서의 특성 변화를 관찰하였다. 피라미드 크기에 따른 SEM으로 측정된 표면 형상은 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 반사도 측정 결과는 Fig. 4에 나타내었고, 400 nm~1100 nm 파장의 가중 평균 반사도 결과는 Table 1에 나타내었다. 그 결과 피라미드의 크기가 증가할수록 반사도가 감소하는 결과를 관찰하였고, 전체 파장에 걸쳐 변화가 발생함을 확인하였다. 특히 피라미드 크기가 7 um일 경우 비교군인 random 피라미드 텍스처에 비해 가중 평균 반사도가 1% 정도 낮아짐을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해서 역 피라미

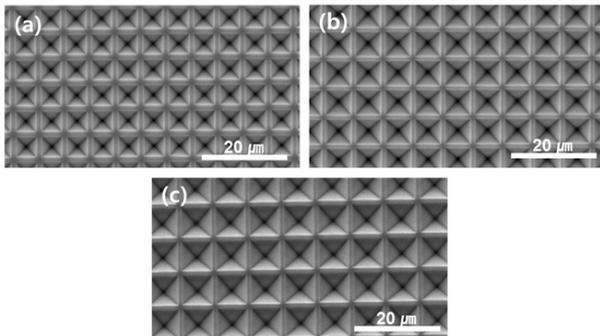


Fig. 3. SEM images of each pattern. The spacing is fixed at 5 um. Widths are (a) 5 um, (b) 6 um, (c) 7 um

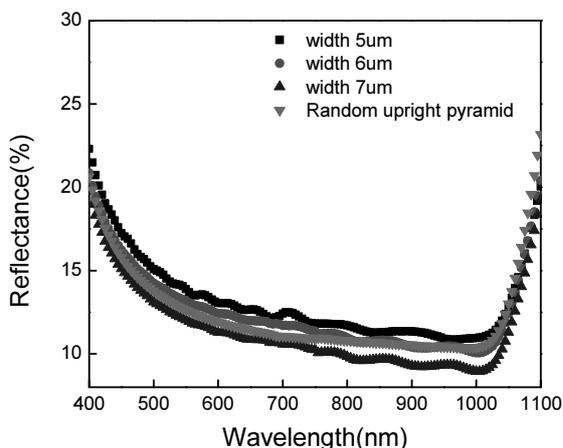


Fig. 4. Reflectance with different width

드 내부에서 초기 입사된 빛이 재 반사시 필요한 최소 거리가 존재하는 것으로 예상할 수 있다. 문헌에서 역 피라미드의 경우 앞서 살펴본 triple bounce의 면적이 존재하여 반사도가 더 낮음을 설명하였는데⁹⁾, 피라미드의 사이즈가 줄어들수록 피라미드 모서리에 해당되는 triple bounce 영역이 감소하여 최종 반사도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.3 역 피라미드 구조의 패시베이션 특성 관찰

앞에서 확인된 최종 역 피라미드 구조의 lifetime 및 i-Voc에 해당되는 패시베이션 특성을 평탄화 표면, random 텍스처 표면과 상호 비교하였다. 그 결과는 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 먼저 평탄화된 표면에 비해 up-right pyramid random 텍스처가 형성된 경우 표면적이 증가하면서 패시베이션 특성이 감소함을 확인할 수 있고, 약 20 mV 정도의 i-Voc 가 감소되었음을 확인할 수 있다. 반면 역 피라미드 구조가 구현된 경우 평탄화 표면 대비 i-Voc 감소 폭이 약 10 mV로 낮아짐을 확인할 수 있고, random 피라미드에 비해 패시베이션 특성이 더 우수함을 확인할 수 있다. 그 원인으로는 1. 균일한 피라미드 크기에 의한 표면적 제한 및 2. 패턴과 패턴 사이 평탄화 영역의 존재에 의한 것으로 예상된다. Random 피라미드의 경우 일반적으로 피라미드 높이가 약 1~10 um로 균일하지 않으며, 사이즈가 큰 피라미드 사이에 작은 피라미드가 존재하면서 균일한 크기의 피라미드가 배치된 경우에 비해 표면적이 더 증가하게 된다. 또한 spacing이 1 um가 존재할 경우 없는 경우에 비해 평탄 영역이 대략적으로 25~30% 정도 증가하게 된다. 이에 따라 패시베이션 특성이 역 피라미드 구조가 더 우수함으로 예상할 수 있다. 이 결과와 앞선 반사도 결과를 종합하면 역 피라미드를 구현하면서 기존 상용 실리콘 태양전지에 적용되는 random 텍스처 보다 특성이 우수한 표면 조직화가 가능함을 확인하였다.

3.4 Rounding에 의한 특성 변화 관찰

피라미드 텍스처의 경우 산 용액으로 곡률을 형성할 경우 패시베이션 특성이 증가한다는 연구 결과가 보고되었다¹²⁾. 이러한 배경을 바탕으로 고효율 태양전지 구현을 위한 패시베이션 특성을 향상시키기 위해서 앞서 제작된 역 피라미드 구조에 rounding을 적용하였다. 본 실험에서는 6 um의 패턴과 1 um의 spacing을 갖는 역 피라미드를 사용하여 실험을 진행하였다. 광학적 특성을 동시에 비교함으로써 패시베이션 및 광학적 관점에서의 rounding 효과를 각각 비교하였다. Rounding 후 단면 형상은 Fig. 6과 같다. 초기 역 피라미드 형상과 비교하여 피라미드 사면 간의 각도는 증가함과 동시에 팁 부분의 곡률이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 rounding이 패시베이션 및 광학적 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 먼저 반사도 측정 결과(Fig. 7) 전체 파장에 걸쳐 유사하고, 오히려 반사도가 일부 낮아진 결과를 관찰하였다. Table 1의 가중평균 반사도 계산 결과 또한 rounding

후 감소함을 확인할 수 있다. 이는 역 구조 피라미드 식각 시 제어가 불가능한 패턴 사이의 평탄화 영역 또한 에칭이 되면서 곡률

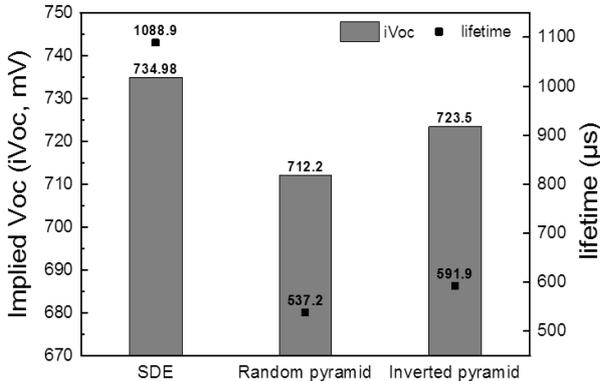


Fig. 5. Implied Voc and Effective lifetime with surface structure

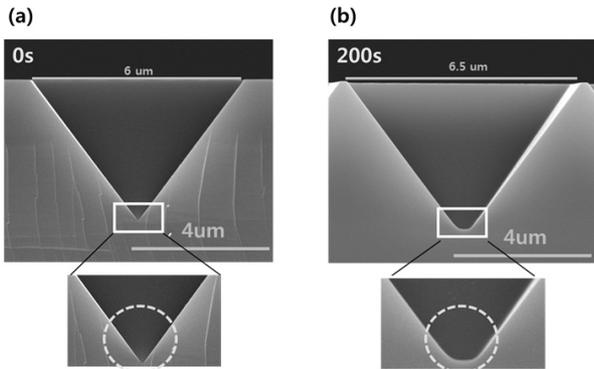


Fig. 6. Cross-sectional image of inverted texture and texture with chemical rounding

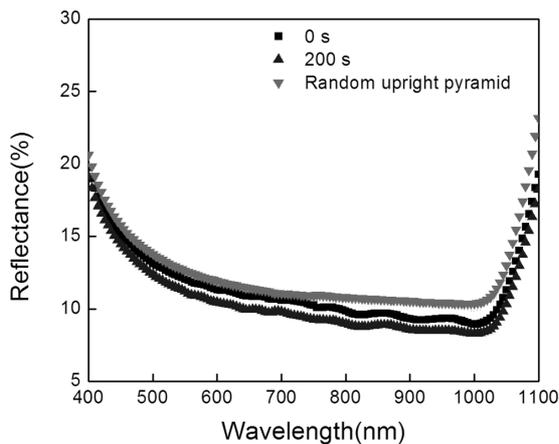


Fig. 7. Reflectance with or without chemical rounding

이 형성되었기 때문에 판단된다. 이는 Fig. 6(a)에서 초기 평탄화 영역의 너비가 1 μm 지만 Fig. 6(b)에서 에칭 후 평탄화 영역이 약 0.5 μm로 줄어든 SEM image를 통해 확인할 수 있다. 본 실험에서는 확인되지 못했지만, rounding 시간이 길어짐에 따라 곡률이 더욱 증가할 경우에는 피라미드 사면 간의 각도가 증가하여 효과적으로 입사광을 재 반사시키지 못하여 오히려 표면에서 반사도가 증가할 것으로 예상된다. 다음으로 앞서 rounding에 의한 효과로 패시베이션 특성이 향상될 것으로 예상하였고, 측정 결과 기존 역 피라미드 구조보다 높은 i-Voc 727.1 mV, lifetime 682.2 us 값을 확인하였다. 이는 역피라미드의 하부 꼭지점 부분이 결정 결함 밀도가 높은 (111) 면이 모이는 영역이고, rounding에 의해 곡률이 형성됨에 따라 결정 결함 밀도가 낮은 (100) 면이 드러나는 효과에 의해 발생하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 표면구조로 이용되는 역 피라미드 구조의 피라미드 간의 간격, 너비, rounding에 따른 광학적 특성과 패시베이션 특성에 대해 분석하였다. 피라미드 간의 간격이 좁을수록, 피라미드의 크기가 커질수록 낮은 반사 특성을 나타내었다. 이는 패턴 사이의 간격이 증가할수록 평탄화된 영역의 면적이 증가하고, 이에 따라 표면에서의 반사도가 증가하게 되기 때문이다. 또한, 피라미드의 사이즈가 줄어들수록 피라미드 모서리에 해당되는 triple bounce 영역이 감소하여 최종 반사도가 증가하는 것으로 판단된다. 형성한 역 피라미드 구조는 일반적으로 사용되는 random 피라미드에 비해 우수한 패시베이션 특성을 나타내었으며, 이는 균일한 피라미드 크기에 의한 표면적 제한과 패턴과 패턴 사이 평탄화 영역의 존재에 의한 것으로 예상된다. 추가적으로 산 용액을 이용한 곡률 적용 결과 역 구조 피라미드 식각 시 제어가 불가능한 패턴 사이의 평탄화 영역 또한 에칭이 되면서 곡률이 형성되어 반사도와 패시베이션 특성 모두 랜덤 피라미드 대비 향상된 결과를 얻었다. 본 연구를 통해, 역 피라미드를 구현하면서 기존 상용 실리콘 태양전지에 적용되는 random 텍스처 보다 특성이 우수한 표면 조직화가 가능함을 확인하였다.

Table 1. The weighted reflectance of each pattern.

Weighted Reflectance (400-1100 nm)	Inverted pyramid								Random pyramid
	Width	5 μm			5 μm	6 μm	7 μm	6 μm	
	Spacing	1 μm	2 μm	3 μm	1 μm			1 μm	
	Rounding	0 s			0 s			200 s	
%	13.52	16.72	20.74	13.52	12.41	11.29	10.68	12.27	

후 기

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(20153010012100). 본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(20163010012430).

References

1. M.A. Green, "Solar cells: operating principles, technology, and system applications", Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc., 1982.
2. J. Chen, "Recent Developments on Silicon Based Solar Cell Technologies and their Industrial Applications", in: Energy Efficiency Improvements in Smart Grid Components, InTech, 2015.
3. H. Kim, S. Park, B. Kang, S. Kim, S.J. Tark, D. Kim, S. S. Dahiwal, "Effect of texturing process involving saw-damage etching on crystalline silicon solar cells", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 284, pp. 133-137, 2013.
4. K. E. Bean, "Anisotropic etching of silicon", *IEEE T. Electron. Dev.*, Vol. 10, No. 10, pp. 1185-1193, 1978.
5. S. Park, J. Kim, S. H. Lee, "Application of acid texturing to multi-crystalline silicon wafers", *J. Korean. Phys. Soc.*, Vol. 43, No. 3, pp. 423-426, 2003.
6. W. Kern, "Handbook of semiconductor wafer cleaning technology", New Jersey: Noyes Publication, New Jersey: Noyes Publication, pp. 111-196, 1993.
7. T. Saga, "Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production", *NPG Asia. Materials*, Vol. 2, No. 3, pp. 96, 2010.
8. A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, M. A. Green, "22.8% efficient silicon solar cell", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, No. 13, pp. 1363-1365, 1989.
9. S. C. Baker-Finch, K. R. McIntosh, "Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture", *Prog. Photovoltaics*, Vol. 19, No. 4, pp. 406-416, 2011.
10. C. M. Chong, UNSW, Thesis (1989).
11. F. Secco., d'Aragona, "Dislocation etch for (100) planes in silicon", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 119, No. 7, pp. 948-951, 1972.
12. K. R. McIntosh, L. P. Johnson, "Recombination at textured silicon surfaces passivated with silicon dioxide", Vol. 105, pp. 124520, 2009.