

스핀도포법으로 제조한 규소 태양 전지의  
티타늄 산화물 반사 방지막

최 병 호 \* 한국동력자원연구소  
송 진 수 \* 한국동력자원연구소

Titanium Dioxide Antireflection coating  
for Silicon Solar Cell by Spin Deposition

Byung-Ho Choi . Jin-Soo Song  
Korea Institute of Energy and Resources

ABSTRACT

Titanium dioxide antireflection (AR) Coating, which is deposited on Si substrates using an organotitanium solution by the spinning technique, has been studied. The coated films on Si substrates were subsequently heated to 450°C. The thickness and index of refraction of films were varied continuously from 740Å to 1380Å and from 1.7 to 2.1 respectively as a function of heat treatment temperature and time. Silicon solar cells AR-coated by the spinning technique showed as much as 31% improvement in conversion efficiency over the uncoated cell.

1. 서 론

입사에너지가 주어진 기판에서 반사되는 비율은 계면상의 상대 굴절률과 입사되는 각도에 의해 정해진다. 1만이 규소인 경우 반사율은 Fresnel 관계식<sup>1)</sup>

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$$

$$= \left( \frac{n_{op}^2 - n_1 \cdot n_2}{n_{op}^2 + n_1 \cdot n_2} \right)^2 \quad \text{--- (1)}$$

으로 표시되며, 여기서  $n_1$  은 규소,  $n_2$  는 주위매체,  $n_{op}$  는 규소표면에 도포된 반사방지막의 최적굴절률이다. 공기층인 경우 ( $n_1=3.9, n_2=2.1$ ) 파장이 0.6 μm에 대한 반사율은 식(1)로부터 35%가 된다. 이러한 반사손실을 줄이기 위해서는 반사방지막의 두께

와 굴절률의 최적화가 요구된다.

반사방지막의 최적굴절률,  $n_{op}$  는 식(1)로부터

$$n_{op} = n_1 \cdot n_2 \quad \text{--- (2)}$$

로 표시된다.

규소가 태양전지, 기판이고, 공기( $n_2=1$ )와 플라스틱이 입혀진 유리 ( $n_2=1.5$ )의 경우 반사방지막의 최적 굴절률은 각각 2.0 과 2.4 이다. 반사율을 최소화하기 위한 막의 두께,  $T_f$  는

$$T_f = 1/4 \cdot \frac{\lambda_{min}}{n_{op}} \quad \text{--- (3)}$$

으로 표시되며 여기서  $\lambda_{min}$  은 반사율이 최소가 되는 파장이다.

규소가 기판인 경우  $\lambda_{min}$  은 보통 0.6 μm 전후이므로 굴절률이 2인 막의 최적 두께는 750Å 이다.

반사방지막의 제조법은 주로 스퍼딩(sputtering)<sup>2)</sup> 이나 진공증착법<sup>3)-4)</sup> 등이 사용되었으나 최근에는 저가 제조공정법인 스피ن(spin)<sup>5)</sup> 분사(spray)<sup>6)</sup> 스크린프린팅(Screen Printing)<sup>7)</sup> 법이 활발히 연구, 이용되고 있다.

이들 저가 제조공정은 액상의 화합물을 사용하게 되는데 금속-유기물 에스터, 즉 M-(OR)<sub>n</sub> (여기서 M 은 Si, Ti Al 등이며, OR은 유기물 에스터나 alcoholate 용액이 주로 이용된다.

도포된 액은 건조과정과 열처리 공정을 통하여 접합할뿐 아니라 열분해와 가수분해 반응을 통하여 금속산화물을 형성한다.

이제조법의 잇점은 형성된 박막이 기존의 진공증착법으로 제조된 박막보다 광학적 특성이 크게 떨어지지 않으면서 대량생산 및 자동화공정에 적합하기 때문이다. 본 연구에서는 Ti를 함유한 유기용액에 희석제, 분산제 및 평정제를 일정비율 첨가하여 Ti혼합용액을 제조하였으며, 이 용액을 태양전지 표면에 스핀코팅시켜 도포한 후 열처리하여 반사방지막을 형성하였다. 형성된 반사방지막의 광학적 특성을 조사하였으며, 제조 조건의 변화에 따르는 반사방지막의 물성 변화를 고찰 하였다.

2. 본 론

(1) 용액의 조성

TiO<sub>2</sub>박막 제조에 필요한 용액은 Ti이 함유된 유기물, 희석제, 분산제 및 평정제 등이다. 본 연구에서 선택한 용액은 Titanium isopropoxide, n-butylacetate, 2-ethyl-1-hexanol 과 sec-butanol이며, 체적비의 선택<sup>(8)(9)</sup> 13, 16, 31, 40% 비율로 용액을 제조하였다. 이 용액의 점도는 점도계 (Precision Kinematic viscosity bath 40°C)로 측정해본 결과 1.91 cSt이었다. Ti 용액의 도포실험에 사용된 기판은 wacker 규소 3" 웨이퍼를 사용하였다.

(2) 제조 장치 및 열처리

용액을 도포하는 방법은 스핀, 분사 및 담금(dipping)법등이 있으며, 여기서는 스핀(일본 공화이면 K-359)를 사용한 도포방법을 선택하였다. 도포가 끝난 웨이퍼의 건조를 위해서 연속제조공정이 가능한 실린더형 확산로를 사용하였다. 특히 확산로의 온도영역을 열전대로 측정하여 75°C 영역, 200°C 영역, 320°C 영역 및 450°C영역으로 구분하였다.

(3) 박막의 두께

스핀코팅 도포한 박막의 두께는 사용용액의 점도와 도포시 스핀속도에 따라 크게 달라진다. 먼저 용액의 점도는 용액의 구성성분, 시료(aqing)량 및 용액체의 종류등에 따라 달라진다. 본 연구에서는 이미 언급한 혼합용액을 스핀코팅, 스핀속도를 1,000-5,000rpm로 변화시키면서 도포하여 두께와 스핀속도와의 의존성을 구하였다. 5개시료를 75°C에서 1분, 200°C에서 1분, 450°C에서 5분 열처리 한후 6328 Å파장을 이용한 Ellipsometer (Model Rudolph Research)로 두께의 변화를 측정

한 결과 그림 1 과 같았다.

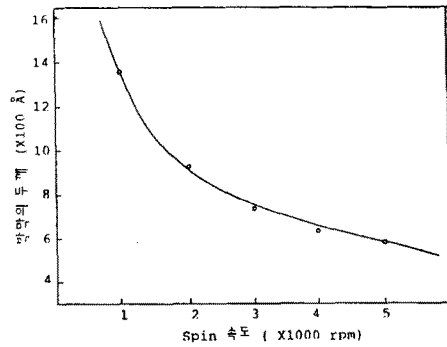


그림1. 스핀속도에 따른 박막의 두께 변화

그림1에 의하면 스핀속도가 증가할수록 박막의 두께는 급격히 감소함을 볼 수 있다. 또한 태양전지용 반사방지막인 TiO<sub>2</sub> 적정 두께는 750Å 전후이므로 그림 1에서 13, 16, 31, 40% 혼합용액을 스핀코팅 도포할때 적정 스핀 속도는 1500-3500 rpm범위를 알았다. 도포한 박막의 두께는 열처리온도와 시간에 따라 감소되며 이러한 두께변화를 관찰하기 위해 스핀속도를 1800 rpm로 Ti용액을 도포한후 75°C, 200°C, 450°C 및 600°C온도에서 1, 5, 10 및 30분간 열처리를 행하여 16개의 시료를 제조하였다. 이들 시료의 두께를 Ellipsometer로 측정한 결과가 그림2 와 같았다.

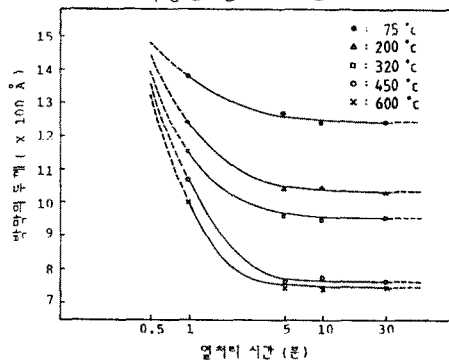


그림 2. 열처리에 따른 박막의 두께 변화

그림2 를 보면 (1) 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록 박막의 두께는 감소하며, (2) 열처리 온도에 관계없이 5분 이상 열처리를 행하면 박막의 두께는 거의 일정한 값을 가지며 (3) 열처리온도가 450°C 이상이면 박막의 두께가 거의 일정하다는 것등을 알았다. 이러한 결과에서 열처리온도는 450°C 열처리 시간은 5분 이상이면 TiO<sub>2</sub>가 조밀화되며 일정한 두께의 산화물을 얻을 수 있음을 알았다.

(4) 박막의 굴절율

그림 3은 열처리 시간과 온도에 따르는 굴절율의 변화를

보여준다.

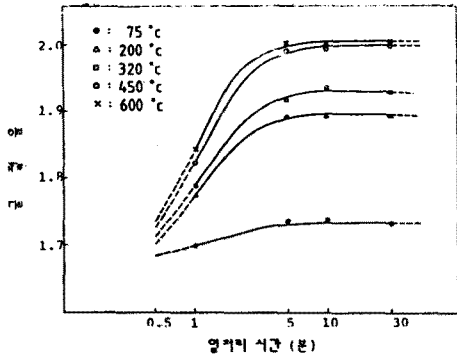


그림 3. 열처리시간에 따른 박막의 굴절율 변화  
 그림 3에 의하면 (1) 열처리 온도가 높을 수록, 열처리 시간이 길어질 수록 굴절율이 증가하며 (2) 열처리 온도에 관계없이 5 분 이상 열처리를 행하면 박막의 굴절율은 거의 일정한 값을 가지며 (3) 열처리 온도가 450°C 이상이면 박막의 굴절율은 거의 2로 일정하다는 것들을 알았다.

이러한 내용은 그림 2의 박막의 두께와 같은 결과이며, 열처리 온도 450°C 열처리 시간 5분 이상이 적정 공정 변수임을 확인할 수 있었다. 그러나 H.K.Pulker 등은 진공증착법으로 제조한  $TiO_2$ 가 6300Å 파장에서 공명변수에 따라 굴절율이 2.1 - 2.59 값을 발표하였으며 10) H.J.Vovel은 분사법으로 제조한  $TiO_2$ 가 6328 Å 파장에서 1.9 - 2.239임을 발표하였다. 11) 이러한 차이는 스펀법이 진공증착법과 분사법으로 제조된 박막의 조밀성보다 조금 떨어짐을 알 수 있었다.

(5) 박막의 반사율

태양전지에 적용되는 반사방지막의 가장 중요한 광학적 요구조건은 반사율이다. 그림 4는 4개 시료의 반사율을 측정 한 것이다. 파장범위는 가시영역인 0.38 - 0.85μm 이며, Spectrophotometer (Varian Carey 17)로 측정하였다.

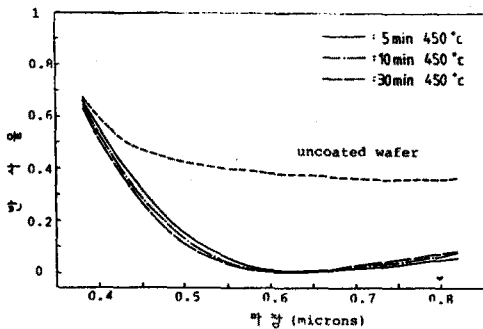


그림 4. 파장에 따른  $TiO_2$  박막의 반사율

그림 4를 보면  $TiO_2$  박막의 유무에 따라 반사율이 크게 다르다. 즉 단파장 영역은 큰 차이가 없으나 파장이 증가함에 따라  $TiO_2$  막이 입혀진 시료의 반사율은 급격히 감소하여 0.6μm 전후에서는 39%에서 1%까지 감소되는

것을 볼 수 있다. 0.6μm 이상의 파장영역에서는 약간 증가하는 추세이다. 이러한 결과는 H.J.Hovel이 발표한 굴절율이 2인  $TiO_2$  박막의 최소 반사율이 0.1% 이한 결과 1)와 거의 일치하였다.

사용한 시료는 열처리 시간을 75°C에서 1분, 200°C에서 1분, 450°C에서 5, 10, 30분간 행한 것으로 거의 같은 결과를 얻었다. 그러나, 열처리 시간이 증가할 수록 반사율은 0.6μm 이하 파장범위에서 약간 감소하나 그 이상의 파장범위에서는 반대로 약간 증가하는 현상을 볼 수 있다. 결과적으로 열처리 시간을 5분 이상 행하면 거의 비슷한 효과를 얻을 수 있으나 단파장에 민감한 태양전지용 반사방지막의 열처리는 30분 정도가 적합한 것으로 평가된다.

(6)  $TiO_2$  박막의 도포 및 전기적 특성

혼합용액을 스퀴너로 도포, 열처리를 행한 실험결과 태양전지용  $TiO_2$  반사방지막 제조공정은 스펀도포 1800 rpm 열처리 온도를 70°C에서 1분 200°C에서 1분 및 450°C에서 30분 행하는 것이 적정 공정 변수임을 알았다.

이러한  $TiO_2$  박막이 태양전지용 반사방지막으로 도포되었을 경우 전기적 특성의 변화를 측정하기 위해 5개의 태양 전지 시편 12)에 적용시켰다. 태양전지의 전기적 특성 분석은 Solar Simulator (Spectrolab XT-10)를 사용하였으며,  $TiO_2$  박막 도포 전후의 전기적 특성 변화는 그림 5와 표 1와 같다.

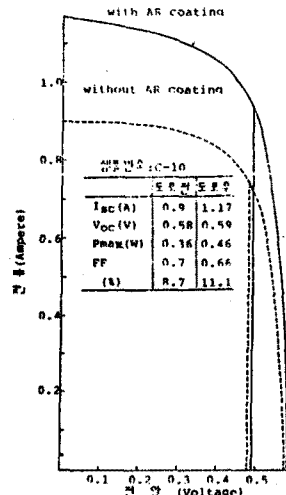


그림 5.  $TiO_2$  반사방지막 도포 전후의 태양전지-V 특성곡선

표 1. 반사방지막 도포후의태양전지효율의증가

시료	Isc (A)			Rff (%)		
	도포전	도포후	%	도포전	도포후	%
C-2	0.84	1.08	29	8.2	10.8	32
C-9	0.88	1.10	25	8.8	11.5	32
C-10	0.90	1.17	30	8.7	11.1	28
C-13	0.8	1.04	30	8.0	10.8	35
C-50	0.9	1.12	24	8.9	11.5	29
평균	0.86	1.10	28	8.5	11.1	31

그림 5와 표1에 의하면  $TiO_2$  박막을 도포한 후 Isc는 24-30%, Rff는 28-35%까지 증가하였음을 볼 수 있다. 그러나 W.Kern and E.Tracy에 의해 본 사법으로  $TiO_2$  박막을 도포한 후 Rff가 44%까지 증가한 결과를 발표하였다.<sup>8)</sup> W.Kern 등 보다 효율의 증가가 미비한 이유는 스프인법으로 제조한  $TiO_2$  박막의 표면적 결함 등에 기인하는 것으로 추정된다.<sup>8)</sup>

3. 결 론

태양전지의 저가 제조기술로 최근 각광을 받고있는 금속-유기 용액을 스프너로 도포한 후 열처리하여 반사방지막을 제조하는 실험을 행한 결과

- (1) 금속-유기 용액의 조성은  $13\% Ti [OCH(CH_3)_2]_4$ ,  $16\% CH_3CO_2(CH_2)_3CH_3$ ,  $31\% CH_3(CH_2)_3CH(CH_2H_5)CH_2OH$ ,  $40\% C_2H_5CH(OH)CH_3$  의 비율로 혼합용액을 제조하였으며 용액의 점도는 1.91 cst 이었다.
- (2) Ti 혼합용액에서  $TiO_2$ 막을 분해하는 최적 열처리 온도는  $450^\circ C$  30분임을 알았다.
- (3) 최적 열처리 공정으로 행하여 얻어진  $TiO_2$ 의 두께는  $750 \text{ \AA}$  굴절율은 2이며  $0.6 \mu m$ 에서 반사율은 1%로써  $TiO_2$  박막을 입히기 전보다 38% 감소하였다.
- (4) 태양전지에  $TiO_2$ 박막을 도포한 후 전기적 특성을 측정 한 결과 도포하기 전보다 Isc 19-30%, 20-35%의 증가를 보였다.

참 고 문 헌

- 1) Jenkins and white, "Fundamental of Optics", McGraw-Hill Co. 1957, p510
- 2) M.Buchanan, J.B. webb and D.F.Williams "Preparation of conducting and transparent thin films of tin-doped indium oxide by magnetron sputtering", Appl. phys. Lett. 37(2) p213, 1980
- 3) A.G.Revesz, J.F. Allison and H.H. Reynolds, "Tantalum oxide and Niobium

Oxide Antireflection Films in Silicon Solar Cells," Comsat Tech. Rev.6, p57 1976

- 4) R.B.Godfrey and M.A.Green. "655mV open-circuit voltage, 17.6% efficient silicon MIS solar cells" Appl. phys. Lett. 34(11), p 790, 1979
- 5) G.C.Dubey. "Application of Thick Film Technology to the Manufacture of Solar Cell." Solar Cells. 15. Pl. 1985.
- 6) G.E. Jellison, Jr and R.F.Wood, "Antireflection Coatings for planar Silicon Solar Cells", Solar Cells 18, p 93. 1986.
- 7) M.Nakatani and M.Okunada, "A New Process for High Efficiency Silicon Solar Cells," Proc.17th IEEE PVSC Florida, p 1352. 1984.
- 8) W.Kern and E.Tracy, "Titanium Dioxide Antireflection Coating for Silicon Solar Cells by Spray Denosition," RCA Review 41 p133, 1980
- 9) B.E. Yoldas and T.W.O'keeffe, "Antireflective Coatings applied from metal-organic derived liquid precursors," Appl.Opt.18(18) P3133, 1979.
- 10) H.K.Pulker, G.Paesold, and E.Ritter, "Refractive indices of  $TiO_2$  films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases," Appl. Opt. 15(12) P2986, 1976.
- 11) H.J.Hovel, " $TiO_2$  Antireflection Coatings by a low Temperature Spray Process," J.Electrochem. Soc, 125(6) p 983. 1978.
- 12) 최 영희 외. "태양광발전시스템 기술 개발연구", 한국동력자원연구소 보고서 KR-86-23.p78, 1986.