

# 단결정 실리콘 태양전지의 MgF<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 반사 방지막에 관한 연구

論文  
52C-10-5

## A Study on MgF<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> AR Coating of Mono-Crystalline Silicon Solar Cell

柳鎮洙\* · 李載亨\*\* · 李準信\*\*\*  
(Jin Su Yoo · Jae Hyeong Lee · Junsin Yi)

**Abstract** - This paper presents a process optimization of antireflection (AR) coating on crystalline Si solar cells. Theoretical and experimental investigations were performed on a double-layer AR (DLAR) coating of MgF<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>. We investigated CeO<sub>2</sub> films as an AR layer because they have a proper refractive index of 2.46 and demonstrate the same lattice constant as Si substrate. RF sputter grown CeO<sub>2</sub> film showed strong dependence on a deposition temperature. The CeO<sub>2</sub> deposited at 400°C exhibited a strong (111) preferred orientation and the lowest surface roughness of 6.87Å. Refractive index of MgF<sub>2</sub> film was measured as 1.386 for the most of growth temperature. An optimized DLAR coating showed a reflectance as low as 2.04% in the wavelengths ranged from 0.4μm to 1.1μm. We achieved the efficiencies of solar cells greater than 15% with 3.12% improvement with DLAR coatings. Further details on MgF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> films, and cell fabrication parameters are presented in this paper.

**Key Words** : Cz Si wafer, AR coating, MgF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fire-through, Texturing, Refractive index, Reflectance.

### 1. 서론

박막 태양전지에 대한 경쟁력을 갖기 위해서 단결정 태양전지는 높은 변환 효율과 저가의 제작 공정이 필수적이다. 전지 표면의 반사율은 변환효율에 직접적인 영향을 주고 있으므로 이를 줄이기 위해서 실리콘 표면을 photo-lithographical texturing법이 이용되어왔으나 고가라는 단점이 있었다.[1] 이를 해결하기 위해 무작위 표면 텍스처링(texturing)법을 이용했으나 lithographical texturing법보다 반사율이 높은 단점이 있기 때문에 반사방지막이 필수적이다. 반사 방지막은 반사율을 줄여 전지가 빛을 효과적으로 수집하게 하면서 표면을 패시베이션(passivation) 하여 표면 재결합을 줄여주는 기능도 할 수 있기 때문에 현재 거의 모든 태양전지에 사용되고 있다.

기존에는 SiO 단층의 반사 방지막이 사용되었으나 반사율을 줄일 수 있는 파장 영역이 좁아서 별효과를 얻을 수 없었다. 현재 이를 해결하고 저가로 형성 가능한 이층 구조의 반사 방지막에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 하부 층으로는 2.2~2.6 사이의 높은 굴절율을 가진 물질들이 선택되며 1.3~1.6 사이의 낮은 굴절율의 물질들이 상부층으로 연구되고 있다. 다양한 이층 반사 방지막 구조중에서 MgF<sub>2</sub>/ZnS, MgF<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/SiN 이 가장 낮은 반사율을 가지는 것으로 보고 되고 있다. [2-4]

본 연구에서는 하부층에 적합한 굴절율을 가지며 실리콘과 비슷한 격자상수를 가지고 있는 CeO<sub>2</sub> 박막을 이용하여 MgF<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/Cz-Si 구조의 반사 방지막에 대한 이론적 최적화와 실험적 증명이 수행되었다. CeO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 실리콘을 단결정으로 성장시킨 예도 있듯이 실리콘 표면의 dangling bond가 CeO<sub>2</sub>로 인해서 성공적으로 패시베이션 될 수 있기 때문에 전지의 표면 재결합을 줄일 수 있으리라 사료된다.[5]

그림 1에 이러한 반사 방지막을 적용한 태양전지의 구조를 나타내었다. 조사된 태양전지는 전·후면 Ag 전극, p-type 실리콘 기판, 에미터층, Al 후면전계 형성층, 무작위 텍스처링 된 전면의 구조를 가지고 있다.

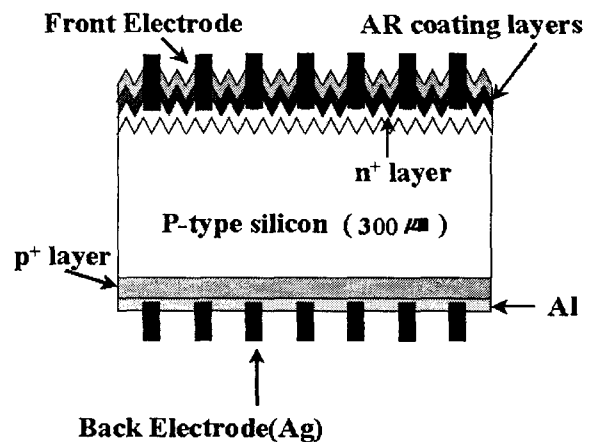


그림 1 반사 방지막을 사용한 태양전지의 구조  
Fig. 1 The structure of solar cell using antireflection(AR) coating

\* 準 會 員 : 成均館大學 情報通信工學部 博士課程  
\*\* 準 會 員 : 群山大學 電子情報工學部 專任講師  
\*\*\*正 會 員 : 成均館大學 情報通信工學部 副教授 · 工博  
接受日字 : 2003年 7月 2日  
最終完了 : 2003年 9月 2日

2. 실험방법

실험에 사용된 태양전지는 PSE(Photon Semiconductor Energy:포톤반도체에너지)에서 만들어진 103X103, 두께 300  $\mu\text{m}$ , 비저항 0.5~3 $\Omega\text{-cm}$ 인 wafer를 기판 물질로 사용했으며, 다음의 공정에 의해 제작되었다. 전면 반사율을 줄이기 위해 (100) 방향과 선택적 반응을 하는 KOH-IPA-DI water의 혼합용액에서 화학적 무작위 텍스처링을 행하였고, 그 위에 액체  $\text{POCl}_3$ 로부터 기상 확산법을 이용하여, 880~900 $^\circ\text{C}$ 에서 20분간 에미터층을 형성하였다. 저가의 공정을 이루기 위해 전·후면에 Ag 및 Al을 스크린 프린팅한 후에 전·후면 전계 형성을 위하여 건조되고 열처리되었다. 마지막으로 Ag paste를 후면에 입히고 건조 및 열처리 하여 후면 전극을 형성하였다.

이와 같이 제작된 태양전지의 반사 방지막 효과를 조사하기 위해서 diamond saw-cutter (Buehler ISO-9001)을 이용하여 103cm x 103cm 태양전지로부터 작은 시료를 얻었다. 시료의 비저항은 4분 탐침법(Signatone S-30L)을 이용했으며, 태양전지의 전류-전압 특성은 암상태와 빛 조사시에 대해서 각각 조사하였다.

태양전지의 반사 방지막에 적용하기 위해  $\text{CeO}_2$  박막은 직경 2", 순도 99.9%의 Ce 금속 target으로부터 RF-스퍼터링법에 의해 증착되었으며, 타겟과 기판사이의 거리는 5cm이다. 입력 전력을 40W에서 80W까지, 기판 온도를 RT에서 600 $^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 박막의 특성을 조사하였다.  $\text{Ar}/\text{O}_2$  비율은 화학양론적  $\text{CeO}_2$  박막을 얻기 위해서는 매우 신중히 제어되어야 하므로 본 실험에서는 전체 흐름을 20sccm으로 고정하고 비율을 5/5에서 9/1까지 변화시키면서 박막의 특성을 조사하였다.  $\text{MgF}_2$  박막은 10-6torr의 압력에서 조각형의  $\text{MgF}_2$  (순도 99.999%) 소스를 이용해 진공 증착기에 의해 증착하였다. 기판 온도를 상온에서 400 $^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 증착하였으며, 박막의 표면을 관찰하기 위해 SEM과 AFM(Mitutoyo Auto-probe)을 이용하였다. 입력전력 40kV의 XRD(Mac Science M18XHF-SRA)를 이용해 20도에서 70도 까지 8.0도/min의 속도로 변화시키면서 박막의 결정성을 조사하였다.  $\text{CeO}_2$  박막과  $\text{MgF}_2$  박막의 전기적 특성은 I-V, C-V 측정으로 조사하였으며, 각 박막의 굴절율은 엘립소미터 (Gaertner Scientific Cooperation L116B-85B)를 이용해 6328Å의 파장에서 관찰했다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 반사 방지막을 형성하기에 앞서 기판온도를 변화시키면서 증착한 각 박막의 기판온도에 따른 XRD 측정 결과를 나타낸 것이며,  $\text{CeO}_2$  박막은 우수한 (111) 방향성을 보였으며,  $\text{CeO}_2$  결정 peak 가 결정질 실리콘의 피크와 같은 곳에서 일어남을 알 수 있다. 이는 실리콘과 비슷한 결정 구조와 격자상수를 가지고 있음을 말하는 것이며 따라서 실리콘 표면의 결함 밀도를 줄여줄 수 있을 것으로 기대된다. 다소 약한  $\text{CeO}_2$  (220) 피크가 200 $^\circ\text{C}$  이하에서 발견되었으나 400 $^\circ\text{C}$  이상으로 증가시키자 사라졌다. RF power를 변화하면서  $\text{CeO}_2$  박막을 조사한 결과 계면의 향상과 실리콘을 단결정을 올리기 위해서는 낮은 power가 적합함을 알았다.  $\text{MgF}_2$  박막

은 RT에서는 비정질 상태였으나 100 $^\circ\text{C}$  이상에서는 (111)방향의 결정성을 보였다.

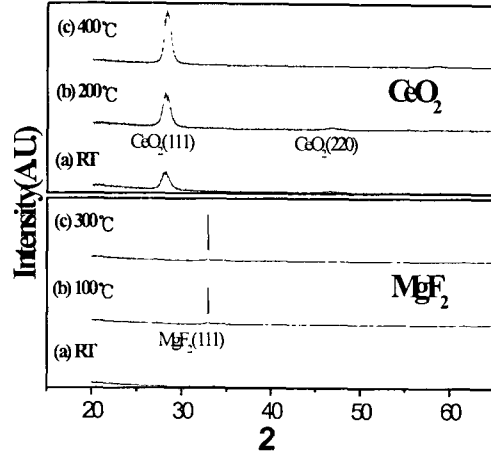


그림 2 다양한 기판온도에서 증착된  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  박막의 XRD 측정 결과.

Fig. 2 XRD measurement of deposited  $\text{MgF}_2$  and  $\text{CeO}_2$  films at variable substrate temperature.

그림 3은 기판온도와  $\text{Ar}/\text{O}_2$  비율에 따른  $\text{CeO}_2$  박막의 AFM 결과를 나타내었다.  $\text{Ar}/\text{O}_2$  비율이 7/3이고 기판온도는 400 $^\circ\text{C}$ 에서 6.87Å의 가장 좋은 표면 거칠기를 나타내었다. 표면 거칠기를 고려할 때 본 실험에서  $\text{Ar}/\text{O}_2$  비율 7/3, 기판온도 400 $^\circ\text{C}$ , RF power 50W에서 가장 우수한 특성이 나타남을 알 수 있었다.

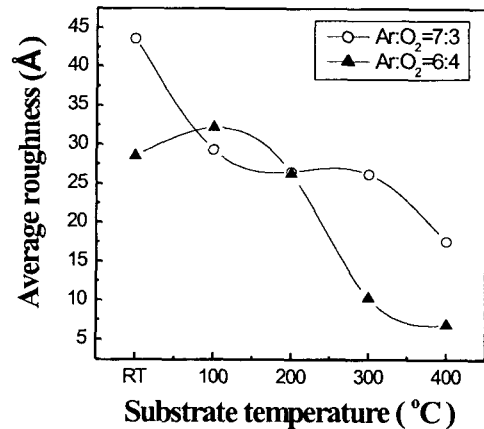


그림 3 기판온도와  $\text{Ar}/\text{O}_2$  변화에 따라 증착된  $\text{CeO}_2$  박막의 표면 거칠기 측정결과.

Fig. 3 The surface roughness of deposited  $\text{CeO}_2$  thin films as a variation of substrate temperature and  $\text{Ar}/\text{O}_2$  rate.

그림 4는  $\text{MgF}_2$  박막의 기판온도에 따른 SEM 사진을 나타내며,  $\text{MgF}_2$  박막의 표면 거칠기가 기판온도의 변화에 의존함을 알 수 있다. RT에서 성장된 박막의 경우 공공과 편홀

이 관찰되었으며 100℃, 200℃에서 표면 균일도가 향상됨을 알 수 있다. 그러나 300℃에서는 결정립의 크기가 증가하였으며 표면 거칠기 또한 증가함에 따라 100℃를 증착 온도로 결정하였다. CeO<sub>2</sub> 박막에 관한 XRD, 엘립소미터 측정결과 박막의 성질에 영향을 주는 가장 큰 요인은 기판온도임을 알았으며, 굴절율 측정결과 RT에서 성장된 경우 2.352를 기록했으며, 300℃에서 성장된 경우는 2.780으로써 기판온도에 따라 가변 가능함을 알 수 있었다.



그림 4 기판 온도에 따른 MgF<sub>2</sub> 박막의 표면.  
Fig. 4 The surface of MgF<sub>2</sub> thin films as substrate temperature.

표 1에 증착 조건에 따른 CeO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>의 굴절율 변화를 나타내었다. 주어진 온도에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스 비율에 따른 굴절율은 거의 일정함을 보였으며, MgF<sub>2</sub> 박막의 굴절율은 다양한 조건에서 일정하게 1.386을 보였으나 CeO<sub>2</sub> 박막은 기판온도에 따라 변화가 심했다.

표 1 다양한 조건에서 증착된 CeO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> 박막의 굴절율.  
Table 1 Reflective index of deposited CeO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> thin films.

물 질	변 수	굴절율
CeO <sub>2</sub>	T <sub>s</sub> = RT	2.352
	T <sub>s</sub> = 100℃	2.702
	T <sub>s</sub> = 300℃	2.780
	T <sub>s</sub> = 400℃	2.467
CeO <sub>2</sub>	Ar/O <sub>2</sub> (9/1)	2.304
	Ar/O <sub>2</sub> (8/2)	2.228
	Ar/O <sub>2</sub> (7/3)	2.352
	Ar/O <sub>2</sub> (6/4)	2.275
	Ar/O <sub>2</sub> (5/5)	2.334
MgF <sub>2</sub>	T <sub>s</sub> = RT	1.386
	T <sub>s</sub> = 100℃	1.386
	T <sub>s</sub> = 200℃	1.385

최적화된 CeO<sub>2</sub> 박막의 증착 조건을 확립하기 위해서 고전적 광학 이론에 근거한 모의 실험을 행하였다.[6] 모의 실험을 단순화 하기 위해서 굴절율의 허수 부분을 무시하였으며 실리콘의 굴절율을 3.9로 고정하였다. 최적화된 CeO<sub>2</sub> 박막의 두께는 조사된 각 굴절율에 따라서 550~650Å이었다. 그림 5에 CeO<sub>2</sub> 박막의 기판온도에 따른 굴절율과 고정된 MgF<sub>2</sub>(n = 1.386)에 대한 모의 실험 결과를 나타내었다. 모의 실험 결과 그림 5에서도 알 수 있듯이 400℃에서 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막이 0.4μm에서 1.1μm의 파장영역에서 R<sub>avg</sub> = 2.04%의 가장 낮은 평균 반사율을 나타내었다. 이러한 모의 실험결과를 토대로 우리는 CeO<sub>2</sub>의 증착조건을 기판온도 400℃, Ar/O<sub>2</sub> 비율 7/3으로 고정하였다.

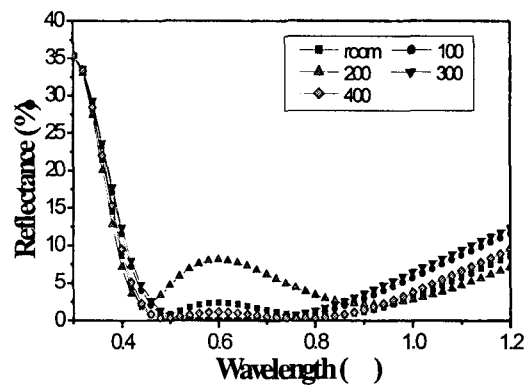


그림 5 CeO<sub>2</sub> 증착 조건에 따른 반사율 변화.  
Fig. 5 The reflectance variation of CeO<sub>2</sub> thin films as deposition condition.

태양전지 제작시 에미터층을 형성하는 과정에서 SiO<sub>2</sub>층이 형성되므로 본 실험에서는 SiO<sub>2</sub> 두께에 따른 반사율의 변화를 모의 실험하였으며, 이 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>의 두께가 100Å 이하에서는 반사율의 증가가 미약했으나, 200Å을 넘으면서 태양전지에 사용할 수 없을 만큼 반사율이 급격히 증가함을 알 수 있다.

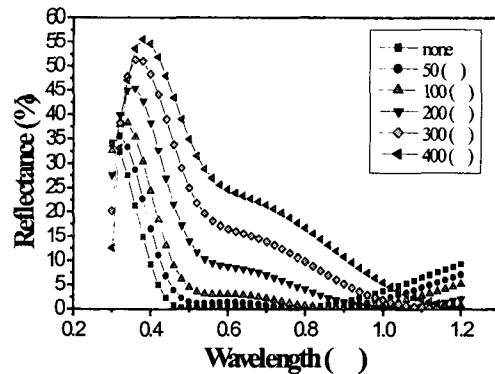


그림 6 SiO<sub>2</sub>의 두께에 따른 반사율의 변화.  
Fig. 6 The reflectance variation of SiO<sub>2</sub> thin films as thickness.

그림 7은 이론적인 모의 실험 결과를 토대로 실제 MgF<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> DLAR을 형성한 후, spectrophotometer (Lamda 14p, perkinelmer)를 이용하여 반사율을 측정한 결과이다. 단 파장 영역에서 약간의 차이가 있을 뿐 거의 일치함을 알 수 있다. 반사 방지막 형성 전·후의 시료에 20.3mW/cm<sup>2</sup>의 빛을 조사해서 LIV 특성을 조사한 결과 단락 전류 밀도는 11.67mA/cm<sup>2</sup>에서 15.66mA/cm<sup>2</sup>으로 약 3%증가했으며, 변환 효율은 3.12%가 증가했다.

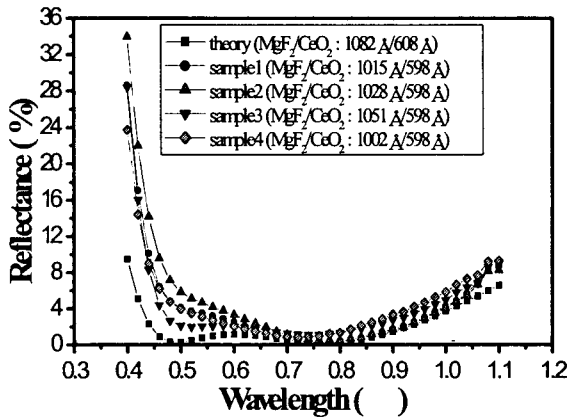


그림 7 이론적 반사율과 실험 결과의 비교.  
Fig. 7 The comparison of theoretical reflectance and experimental results.

4. 결 론

본 논문은 저가 고효율 태양전지 제작을 위해 무작위로 텍스처링된 Cz 실리콘 웨이퍼의 반사 방지막 물질들(ZnS, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>등)을 대체 할 수 있는 CeO<sub>2</sub>에 대한 소개와 장점이 논의 되었다. 400℃에서 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막은 강한 (111)면 방향성을 나타내었으며, 6.87Å의 낮은 표면 거칠기를 나타내었다. 최적화된 MgF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> 박막의 굴절율은 각각 1.386, 2.467 이었다. 모의 실험 결과, MgF<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 박막이 실리콘의 반사율을 0.4~1.1μm의 파장 범위에서 평균 2.04% 까지 낮출 수 있음을 알았고 이를 실험적으로 증명하였다. n층 형성시에 성장되는 SiO<sub>2</sub> 층의 반사율에 미치는 영향을 조사해본 결과 100Å 이하의 두께에서는 태양전지의 반사율에 크게 영향을 주지 않으므로 실제 셀 제작에 이용될 수 있음을 알았다. 또한 반사 방지막을 형성했을 때, 단락 전류 밀도가 약 3%, 효율이 약 3.12% 증가함을 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라 구축지원 사업의 지원에 의해서 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

- [1] M. A. Green, A. W. Blaker, J. Zhao, A. M. Milne, A. Wang, and Ximing Dai, IEEE Trans. Electron Devices, Vol.37, No. 2, February, 1990.
- [2] J. Zahao and M. A. Green, IEEE Trans. Electron Devices, Vol 38 , No.8, August, 1991.
- [3] Z. Chen, P. Sana, J. Salami, and A. Rohagi, IEEE Trans. Electron Devices, Vol 40 , No.9, September, 1993
- [4] J. Zahao, A. Wang, and M. A. Green, IEEE Trans. Electron Devices, Vol 41, No.9, September, 1994
- [5] D. Huang, F. Qin, Z. Ren, and L. Lin, Appl. Phys. Lett. Vol 67, No.25, 18 December, 1995
- [6] K.L. Chopra and S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, p515-520, 1983

저 자 소 개



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



이재형(李載亨)

1970년 7월 5일 생. 1991년 8월 성균관대학교 전기공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 2003년~현재 군산대학교 전자정보공학부 전임강사



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 성균관대학교 정보통신공학부 부교수

Tel : 031-290-7139, Fax : 031-290-7179  
E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr