다결정 실리콘 웨이퍼의 표면 텍스쳐링을 위한 습식 화학 식각에 대한 연구

김범호, 이현우, 이은주, 이수홍
세종대학교 대학원 전자공학과

Investigation of Wet Chemical Etching for Surface Texturing of Multi-crystalline Silicon Wafers

Bum-ho Kim, Hyun-woo Lee, Eun-joo Lee, Soo-hong Lee
Dept. of Electronic Engineering, Sejong Univ.

Abstract : Two methods that can reduce reflectance in solar cells are surface texturing and anti-reflection coating. Wet chemical etching is a typical method that surface texturing of multi-crystalline silicon. Wet chemical etching methods are the acid texturization of saw damage on the surface of multi-crystalline silicon or double-step chemical etching after KOH saw damage removal too. These methods of surface texturing are realized by chemical etching in acid solutions HF-HNO_3-H_2O. In this solutions we can reduce reflectance spectra by simple process etching of multi-crystalline silicon surface. We have obtained reflectance of 27.19% in 400~1100nm from acidic chemical etching after KOH saw damage removal. This result is about 7% less than just saw damage removal substrate. The surface morphology observed by microscope and scanning electron microscopy (SEM).

Key Words : Wet Chemical Etching, Texturing, Multi-crystalline Silicon, Solar Cells

1. 서 론

최근 태양전지의 제조기술 개발은 주로 에너지 변환 효율 향상과 저가화에 주력하고 있다. 태양광발전시스템의 설치비용 중 태양전지 제조비용이 약 40%를 차지하고 있어 태양전지의 저가화는 가장 먼저 해결해야 할 과제이다. 다결정 실리콘 태양전지는 단결정 태양전지의 70~80%에 달하는 변환 효율 달성이 가능하며 웨이퍼의 가격이 50% 낮아 태양전지의 저가화에 유리하다는 장점이 있다[1].

태양전지의 효율을 감소시키는 여러 요인 중 에너지 변환 효율 향상을 위해 가장 먼저 개선해야 할 요인은 광학적 손실이다. 이 광학적인 손실은 실리콘 표면에서의 빛의 반사에 의한 손실로, 이를 줄이는 방법으로는 texturing과 반사방지막(anti-reflection coating) 형성이 있다. 반사방지막은 그 재료와 디자인에 따라 반사정도가 달라지며, texturing 구조는 cell 전체에 입사된 빛의 약 10%의 반사 손실을 줄일 수 있다[2,3,4].

다결정 실리콘을 texturing 하는 방법으로는 RIE(reaction ion etching), 등방성(isotropic) 습식 식각, 다공성 실리콘 형성(porous silicon formation)등 여러 가지가 있다. 그 중 등방성 습식 식각은 특별한 장비 없이 손쉽게 할 수 있으며, 그 방법으로는 acid texurization과 수산화칼륨(KOH) saw damage 제거 후 각기 다른 산성 용액에 두 번 식각하는 double-step chemical etching이 있다[5]. 두 가지 모두 질산(HNO_3)과 불산(HF)을 물이나 초산(CH_3COOH)에 섞은 용액이 가장 일반적으로 사용된다. 질산은 실리콘과 작용하여 먼저 SiO_2 산화물을 만들고 SiO_2는 불산에 의해 식각되어 물과 H_2SiF_6를 생성시키는데 H_2SiF_6는 수용성 물질이기 때문에 식각 공정에는 큰 변수로 작용하지 않는다[6].

본 연구에서는 습식 화학 식각 방법 중 가장 좋은 반사율을 얻을 수 있는 double-step chemical etching에 적용하기 위해, HF-HNO_3-H_2O의 수용액에서 얻어진 다결정 실리콘 웨이퍼 texturing 표면과 반사율의 관계를 알아보고, 이에 따른 표면 texturing 공정의 이해 및 다결정 실리콘 태양전지에 적용하기 위한 적합성을 알아본다.

2. 실 험

본 실험에서 사용된 다결정 실리콘 웨이퍼는 boron이 도핑된 p-type으로, 저항률이 1 Ωcm이고, 2 X 2 ㎠ 크기를 가진다. 기판은 saw damage를 제거하기 위해 80℃의 30% 수산화칼륨(KOH) 용액에서 7분간 식각하였다. Etch rate는 3 μm / min 이다.

Saw damage를 제거한 기판은 HF-HNO_3-H_2O로 이루어진 수용액(solvent)에 담가 식각하였다. 공정은 표 1.과 같은 조건에서 시행되었다. 수용액마다 질산의 농도를 달리하여, 각각 S1, S2, S3라 하겠다.

표 1. 공정 변수.

	HF:HNO_3:H_2O= **10:1:1** (vol.) => **S1**	HF:HNO_3:H_2O= **10:2:1** (vol.) => **S2**	HF:HNO_3:H_2O= **10:3:1** (vol.) => **S3**
식각 시간	**5~60sec** 동안 5sec씩 변화	**5~40sec** 동안 5sec씩 변화	**5~20sec** 동안 5sec씩 변화

Texturing된 실리콘 기판은 현미경과 SEM(scanning electron microscopy)으로 표면을 분석하고, 400~1100 nm 범위에서 reflectance를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

아래 그림 1.은 다결정 실리콘을 각각 KOH saw damage를 제거한 것과, 이것을 S1 수용액에 20초, 55초 동안 식

각한 기판 표면을 현미경과 SEM으로 관찰한 것이다.

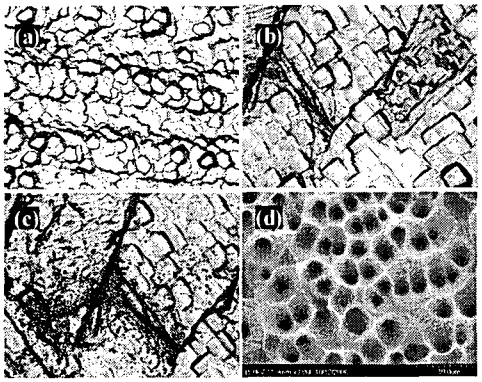

그림 1. (a) KOH saw damage를 제거한 기판, (b) S1 수용액에 20초, (c) 55초 식각한 기판의 현미경 표면 사진 (X 200), (d) (c)의 SEM 표면 사진 (× 3,000)

KOH saw damage를 한 기판(그림 1.(a))을 수용액에 담그면, 초반에는 바늘구멍과 같은 좁은 폭의 미세공(pore)이 국부적으로 형성되기 시작하고, 식각 시간이 길어짐에 따라 이런 미세공의 개수가 점점 많아지며 그 폭도 확장되어 그림 1.(b)와 같은 기판을 얻었다. 식각 시간이 지속될수록 새로운 미세공이 형성되기도 하고, 이미 형성된 미세공의 폭이 점점 확장됨에 따라 대부분의 미세공들이 서로 합쳐져서 하나의 새로운 미세공이 형성되어 그림 1.(c)와 같은 표면의 기판을 얻게 된다. 그림 1.(d)는 그림 1.(c)의 기판 표면을 SEM으로 관찰한 것이다.

미세공의 형태는 식각 시간에 따라 변하기도 하지만, 같은 식각 시간을 두었을 때 질산 농도의 변화에 따라 달라지기도 한다. 아래 그림 2.는 식각 시간을 15초로 하고 각각 S1, S3 수용액에서 식각한 기판을 현미경으로 관찰한 것이다.

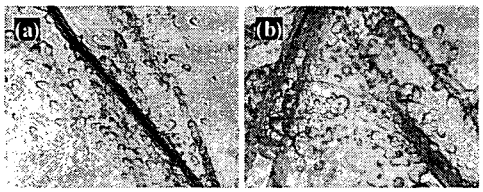

그림 2. (a) 표 1. S1, (b) 표 1. S3 수용액에 15초 동안 식각한 기판의 현미경 표면 사진 (× 1,000)

그림 2.(b)의 SEM 사진은 그림 1.(d)와 비슷하다. 질산의 농도를 많게 할수록 좋은 반사율을 갖는 texturing효과를 얻는 식각 시간을 줄일 수 있다. 하지만 식각 속도가 너무 빠르게 되면 식각 후 제거되어야 할 SiO_2의 이동이 순식간에 이루어지지 않아 식각 표면이 거칠게 되거나, 기판에 구멍이 뚫릴 수도 있어, 질산의 농도가 높아질수록 알맞은 식각 속도로 제한하기가 어렵다.

그림 3.은 KOH saw damage를 제거한 기판과 400~1100nm 파장 영역에서 측정한 reflectance spectra를 측정한 결과를 비교하여 나타낸 것이다. Saw damage를 제거한 기판의 반사율이 400~1100nm의 영역에서 평균 34.25% 것에 비해 표 1. S1 수용액에 55초 동안 식각시킨 기판은 평균 27.19%의 반사율을 보여, 단순한 KOH saw damage를 제거한 기판보다 약 7% 낮은 반사율을 보여주었다.

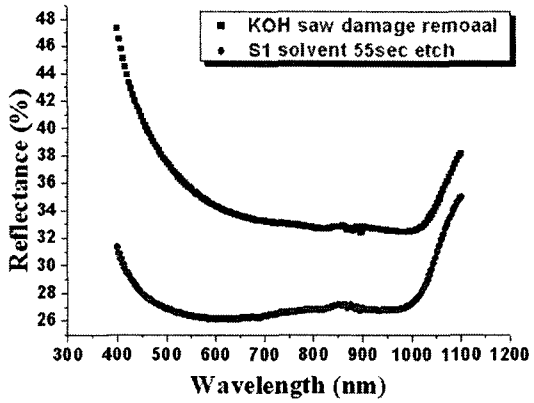

그림 3. texturing된 기판의 표면 반사율

이 반사율은 같은 수용액에서 60초 동안 식각한 기판부터 다시 높아지기 시작했다. 이는 미세공의 크기가 너무 넓어지기 시작하여 형성된 texturing이 사라지는 polishing현상이다.

4. 결 론

본 연구에서는 표 1. S1의 수용액에서 55초 동안 식각하는 조건으로 공정을 진행하여 얻은 다결정 실리콘의 texturing으로, 400~1100nm 파장 영역에서 평균 27.19%의 반사율을 얻을 수 있었다. 이 결과는 단순한 KOH saw damage를 제거한 기판보다 약 7% 낮은 반사율이며, 이를 기초로 double-step chemical etching을 한다면 더 낮은 반사율을 얻을 것으로 기대된다. 이후 에미터가 형성된 기판에 금속 공정까지 이루어진다면 태양전지의 저가화에 큰 기대를 할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] S.S. Kim, The Journal of the Korea Institude of Electrical and Electronic Material Engineers Vol. 10, No.10, p.1034, 1977.

[2] P. Campbell, M.A. Green, J. Appl. Phys. p.243-246, 1987.

[3] H. Saha, S.K. Datta, K. Mukhopadhyay, S. Banerjee, M. K. Mukherjee, Electron Devices, IEEE Transactions on 39, 1100, 1992.

[4] O.B. Lee, J. Appl. Phys, p.40, 1969.

[5] P. Panek, M. Lipinski, J. Dutkiewicz, Jounal of Materials Sciencn 40, p.1459, 2005.

[6] I. Rudge, Halbliter-Technologie, Spriger-Verlag, Berlin · Heidelber · New York, 1975.