

Acid solution을 이용한 다결정 실리콘 기판의 등방성 에칭에 관한 연구

김지선, 김범호, 이수홍
 세종대학교 전략에너지개발사업단

Investigation of Isotropic Etching of Multicrystalline Silicon Wafers with Acid solution

Ji-sun Kim, Bum-ho Kim, Soo-hong Lee
 Sejong University, Strategic Energy Research Institute

Abstract : Multicrystalline silicon(mc-Si) solar cells are steadily increasing their share of the PV market due to the lower material costs. However, commercial mc-Si solar cells have lower efficiency than singlecrystalline silicon solar cells. To improve efficiency of mc-Si solar cells, it is important to reduce optical losses from front surface reflection. Isotropic etching with acid solution based on hydrofluoric acid(HF) and nitric acid(HNO₃) is one of the promising methods that can reduce surface reflectance for mc-Si solar cells. Anisotropic etching is not suitable for mc-Si because of its various grain orientations. In this paper, we isotropically etched mc-Si using acid solution. After that, etched surface was observed by Scanning Electron Microscope(SEM) and surface reflectance was measured. We obtained 29.29% surface reflectance by isotropic etching with acid solution in wavelength from 400nm to 1000nm for fabrication of mc-Si solar cells.

Key Words : Acid solution, 등방성 에칭(isotropic etching), 다결정 실리콘(multicrystalline silicon), 태양전지(solar cells)

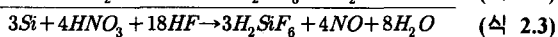
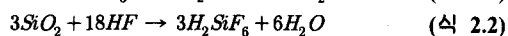
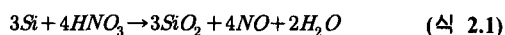
1. 서 론

최근 지구 환경 문제와 화석에너지의 고갈 등의 문제로 인하여 무공해·무한정의 태양광 발전 시장이 급속하게 성장하고 있지만, 태양광 발전의 근간이 되는 태양전지의 원료인 실리콘(Si)의 단가가 비싸 실용화되기 어려운 단점이 있다[1]. 다결정 실리콘 태양전지는 웨이퍼(wafer)의 가격이 상대적으로 낮아 태양전지의 저가화에 유리하다는 장점이 있다[2].

그러나 다결정 실리콘 태양전지는 단결정 실리콘 태양전지의 70~80% 정도에 해당하는 변환 효율 달성이 가능하다. 이러한 다결정 실리콘 태양전지의 변환효율을 높이기 위해서는 표면에서의 반사에 의한 광학적 손실을 줄이는 것이 중요하다[3].

현재 태양전지의 광학적 손실을 줄이기 위해 널리 알려진 alkali solution을 이용한 이방성(anisotropic) etching은 단결정 실리콘 표면에서의 반사율을 줄이는데 탁월하지만, 결정방향(grain orientation)이 다양한 다결정 실리콘에는 효과적이지 못하다[4]. 다결정 실리콘은 acid solution을 이용한 등방성(isotropic) etching을 통해서 반사율을 낮출 수 있다[5].

Acid solution을 이용한 isotropic etching에는 일반적으로 HF와 HNO₃를 기본으로 한 용액이 사용된다. HNO₃는 실리콘 표면을 산화시켜 SiO₂ 산화물을 만들고(식 2.1), SiO₂는 HF에 의해 etching되어 H₂O와 H₂SiF₆을 생성(식 2.2)한다. 화학반응식은 (식 2.3)과 같다[6].



본 연구에서는 다결정 실리콘 태양전지 제작을 위한 표면 반사율의 감소를 위해, acid solution의 비율을 변화시켜가며 isotropic etching하여 표면 구조와 반사율의 변화를 살펴보았다.

2. 실험

실험을 위해 boron이 doping된 p-type, 비저항 1Ωcm, 두께 약 300μm인 약 20×20mm² 크기의 다결정 실리콘 기판을 HF(49%)와 HNO₃(60%)를 기본으로 한 acid solution의 비율을 변화시켜가며 isotropic etching하였다. 먼저 기판의 saw damage removal을 위해 KOH(30%) solution에서 80℃, 7시간 etching하였다. 실험 변수는 아래 표 1과 같다.

표 1. 실험 변수

Solution	A	B	C	D	E	F	G	H
Saw damage removal	○				×			
Majority of acid	HF	HNO ₃		HF	HNO ₃			
Minority of acid	HNO ₃		HF	HNO ₃		HF		

Acid solution과 실리콘 기판의 반응은 강한 발열반응이므로 수용액의 온도가 상승하여 공정의 또다른 변수로 작용할 수 있다. 공정 도중 온도의 영향을 최소화하고자 열수조에서 상온 이하(평균 13℃)의 온도를 유지하였으며, 기포의 영향을 없애기 위해 기판은 모두 수직으로 세워 실험하였다.

Etching된 표면은 전자현미경(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였고, 400~1000nm의 파장(wavelength) 범위에서 반사율(reflectance)을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 acid solution에서 isotropic etching한 다결정 실리콘 기판의 SEM사진이다. Acid solution에서 isotropic etching되었기 때문에 grain orientation에 상관없이 균일한 모습을 볼 수 있다.

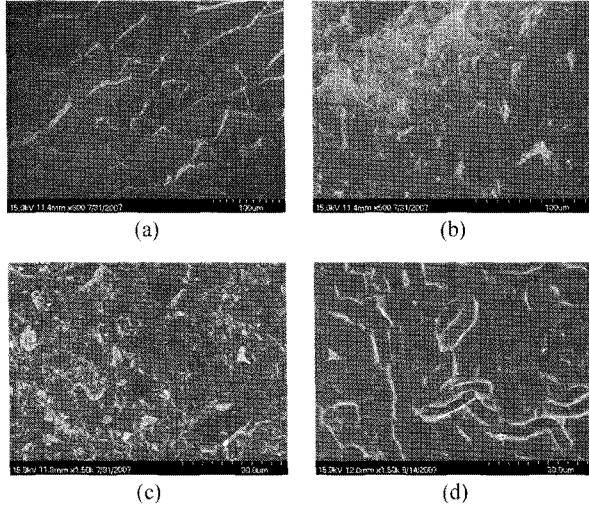


그림 1. Isotropic etching된 기판의 표면 SEM 사진
(a) solution A ($\times 500$), (b) solution D ($\times 500$)
(c) solution E ($\times 1,500$), (d) solution H ($\times 1,500$)

그림 1의 (a)와 (c)는 HF의 비율이 HNO₃보다 높을 때의 SEM 사진이다. HF의 비율이 높을 때는 HNO₃의 양이 충분하지 않아 HF가 분해할 만큼의 SiO₂가 생성되지 못해 SiO₂가 생성되자마자 etching되고, 실리콘 기판까지도 손상되어 etching 효과가 거의 없는 것을 알 수 있다. 특히 (a)는 saw damage removal 된 표면을 따라 etching되어 grain boundary가 더욱 선명하게 나타나게 되었다.

그림 1의 (b)와 (d)는 HNO₃의 비율이 HF보다 높을 때의 SEM 사진이다. 많은 양의 HNO₃가 실리콘과 반응하여 SiO₂를 생성하며 다공(pore)을 형성한다. (b)는 saw damage removal이 된 면을 따라 pore가 형성된 것이라면, (d)는 약 10 μ m 정도 크기의 pore가 균일하게 형성된 것으로 보인다.

표 2. Etching 조건에 따른 평균 반사율 (400~1000nm)

Solution	A	B	C	D	E	F	G	H
Reflectance (%)	28.35	28.98	35.48	31.58	25.34	25.42	29.87	29.29

표 2는 solution별 400~1000nm 파장에서의 평균 반사율이다. SEM 관찰 결과와 비교해보면, 표면상태가 제일 좋지 않았던 solution E의 반사율이 제일 낮았다. 이는 saw damage된 면을 따라서 etching 되어 grain boundary에서의 반사율 절감 효과가 있는 것으로 보인다.

그림 2는 KOH로 saw damage removal한 기판과 태양전지에 적용하기 알맞게 isotropic etching된 기판(solution H)

의 표면 반사율을 나타내었다. 반사율 측면에서만 본다면 saw damage removal 후 etching된 기판(solution A)의 평균 반사율보다 약 2.29% 높은 값이지만, 표면구조를 고려하여 태양전지의 제작에 맞는 적당한 solution을 찾았다. Saw damage removal을 하지 않은 기판에 균일하게 형성된 pore가 태양빛을 잘 가둘 수 있는(light trapping) 구조를 형성하여 태양전지의 광학적 손실을 줄이게 될 것이다.

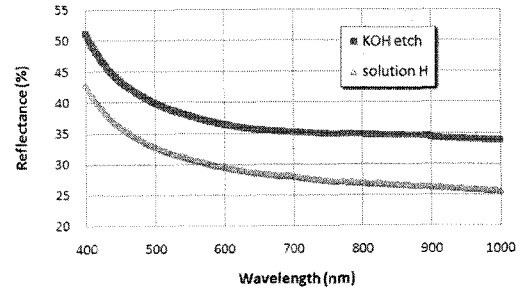


그림 2. 태양전지에 적용하기 알맞게 etching된 다결정 실리콘 기판의 표면 반사율 (wavelength 400~1000nm)

4. 결론

본 연구에서는 acid solution의 비율을 변화시켜가며 isotropic etching하여 다결정 실리콘 기판의 표면 구조와 반사율의 변화를 살펴보았다. HNO₃의 비율이 HF보다 높을 때 saw damage removal 하지 않은 기판에서 29.29%의 반사율을 얻었으며, 이는 무조건 반사율이 낮은 기판이 태양전지에 적용될 수 있는 것이 아니며 acid solution의 isotropic etching이 saw damage removal의 효과까지도 있는 것임을 보여준다. 추후 다결정 실리콘 태양전지의 제작에 적용한다면 표면에서의 반사율을 줄임으로써 효율 향상에 기여할 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 서울시 기술 기반 구축 사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Soohong Lee, Polymer Science and Technology, Vol.17, No.4, 2006
- [2] D.H.Macdonald, A.Cuevas, M.J.Kerr, C.Samundsett, D.Ruby, S.Winderbaum, A.Leo, Solar Energy, Vol. 76, p.277-283, 2004
- [3] A.Hauser, I.Melnyk, E.Wefringhaus, F.Delahaye, G.Vilsmeier, P.Fath, 19th EC PVSEC, Paris, June 2004
- [4] Erik Stensrud Marstein, Hans Jørgen Solheim, Daniel Nilsen Wright and Arve Holt, Proceedings of the 31th IEEE PVSC, p.1309-1312, 2005
- [5] R.Einhaus, E.Vazsonyi, J.Szlufcik, J.Nijis, R.Mertens, Proceedings of the 26th IEEE PVSC, p.167-170, 1997
- [6] 황호정, "반도체 공정기술", 생능출판사, p.350, 2003