

The effect of the ultrasonic wave on the texturisation of the silicon crystal-line solar cell

Jung Min Kim and Young Kwan Kim[†]

Department of Material Science & Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received July 10, 2003)

(Accepted October 20, 2003)

Abstract The presence of ultrasonic wave in the caustic etching process enhances the etching rate and results in finer and more homogeneous textured structure of the crystalline silicon surface. The silicon solar cell textured in the caustic solution at 60°C with ultrasonic wave gives higher cell performance than the cell textured at 70°C without ultrasonic wave. This result indicates a strong possibility of lowering the production cost of the silicon solar cell through saving the thermal budget or expensive chemical normally employed in the texturisation of the crystalline silicon.

Key words Ultrasonic wave, Texturisation, Pyramid, Silicon, Solar cell

태양전지용 규소의 texture etching에 미치는 초음파의 영향

김정민, 김영관[†]

인천대학교 신소재공학과, 인천, 402-749

(2003년 7월 10일 접수)

(2003년 10월 20일 심사완료)

요 약 결정질 규소를 이용한 태양전지의 제조에 필요한 texture 식각 공정에 초음파를 적용하였다. 이 결과 60°C에서 초음파를 적용하여 식각된 규소 기판으로 제조된 태양전지의 광전변환효율이 기존의 방식대로 70°C에서 초음파 없이 식각된 규소 기판으로 제조된 태양전지의 광전변환효율보다 높았다. 이 결과는 규소를 이용한 태양전지의 제조에 필요한 식각 공정에서 초음파를 적용하면 공정 온도를 낮출 수 있고 또한 사용되는 고가의 용액을 줄일 수 있어 전체적으로 태양전지의 제조 가격을 낮출 수 있는 가능성을 보여준다.

1. 서 론

실리콘 태양전지의 전면으로 입사되는 태양광의 반사를 최대한 줄여 전지의 효율을 높이기 위한 texture 공정은 주로 KOH 용액을 이용하고 있다[1]. 이 texture 공정은 wafer의 결정학적 특성과 doping 농도, 공정온도, 용액 비율 및 시간에 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [2]. 균일한 크기와 높이를 가지는 pyramid를 형성하기 위해서는 위에서 나열된 조건들이 최적화되어야 한다.

이 texture 공정도 역시 타 공정과 마찬가지로 비용절감과 효율향상을 목적으로 여러 가지 방안이 연구되고 있다. 그 중에 용액을 KOH 보다는 저렴한 NaOH로 대체하는 방안과 식각율을 조절하는 목적으로 용액에 첨가

하는 비교적 고가인 IPA 대신에 저렴한 Na_2CO_3 혹은 K_2CO_3 를 사용하는 새로운 용액 개발에 대한 연구들이 진행되고 있다[3]. 현재 일반적으로 상업적 태양전지의 texture 공정은 비교적 고온인 70~80°C의 온도범위에서 약 30~40분 동안 용액을 교반 하면서 행하고 있다. 이 과정에서 IPA는 증발하여 용액의 조성 변화를 가져온다. 따라서 온도를 낮추고 공정시간을 단축시키는 것이 필요하다.

최근에 규소를 이용한 센서 제조에 초음파를 이용한 식각공정이 도입되고 있다. 그 이유는 초음파를 가 할 경우 pyramid의 형성을 억제하여 거울 면 같은 균일한 표면을 얻을 수 있기 때문이다[4]. 즉 초음파의 존재가 pyramid의 형성을 야기시키는 식각반응의 부산물인 수소 기포를 규소표면에서 빠르게 제거하기 때문이다. 태양전지의 높은 광전변환효율을 얻기 위해서는 필수로 작고 균일한 pyramid의 존재가 필요하다[5].

따라서 본 연구에서는 비교적 저농도의 식각용액

[†]Corresponding author

Tel: +82-32-770-8272

Fax: +82-32-761-6658

E-mail: youngkim@incheon.ac.kr

(KOH와 NaOH)에 초음파를 적용할 경우에 식각시간에 따른 pyramid의 크기, 형상등의 영향에 대하여 확인하여 초음파를 적용한 texture 공정이 태양전지 제조과정에서 적용가능성을 보고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 이용된 규소 결정은 Cz법에 의해서 제조된 p-type, <100>, 비저항(1~3 Ωcm)이며, 시편의 크기는 상업적 태양전지 크기인 103×103 mm의 기판을 이용하였다. 또한 본 실험에 이용된 용액은 일반적인 태양전지 texture 공정에 사용되는 KOH 혹은 NaOH의 alkaline 용액을 IPA와 증류수를 이용하여 상업용 태양전지 제조를 목적으로 실행하는 texture 공정 농도범위인 (alkaline : 1.35 wt%, IPA : 7 wt%)에서 혼합을 실시하였다. NaOH 용액을 준비하기 위하여 pellets 형태의 NaOH을 증류수와 혼합하여 45 %의 NaOH 용액을 사용하였다.

실험순서는 먼저 BHF(Buffered Hydrofluoric Acid)를 이용하여 규소 기판에 존재하는 native oxide를 제거했으며, 증류수를 이용하여 세척을 실시 한 후, 초음파 진동자가 부착된 stainless steel로 제작된 bath에 세척이 끝난 규소 기판을 넣어서, 60~70°C±2°C의 온도에서 20,

30, 40분 동안 식각을 실시하였다. 본 연구에서는 규소의 식각과정 동안 초음파가 미치는 영향을 알아보기 위한 목적으로 50~60 KHZ의 범위의 초음파를 지속적으로 가하면서 식각을 하였고, 또한 비교 분석을 위하여 동일 조건으로 초음파를 적용하지 않은 식각을 실시하였다.

식각과정이 끝난 규소 기판은 증류수를 이용하여 세척 후 N₂ gas를 이용하여 건조시켰으며, 규소 기판의 식각상태 평가를 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 기판 표면의 pyramid 형성상태를 확인하였다. 식각 속도의 측정을 위하여 microbalance와 micrometer를 이용하여 식각조건에 따른 규소 기판의 무게와 두께변화를 측정하였다. 그 후 태양전지 제조를 통하여 광전류-전압 측정을 실시하여 전기적 특성을 알아보았다. 이 때 사용된 장비는 태양광 스펙트럼과 비슷한 광원인 Xenon램프를 사용하여 AM1.5(100 mW/cm²)의 유사광원을 이용하는 New Sun Corp.의 장비를 통한 측정을 실시하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1에서는 KOH 용액을 이용하여 60°C의 온도에서 20, 30, 40분 동안 식각을 한 경우 초음파의 적용 유·무에 따라서 생성된 규소 표면의 pyramid 모양을 SEM을

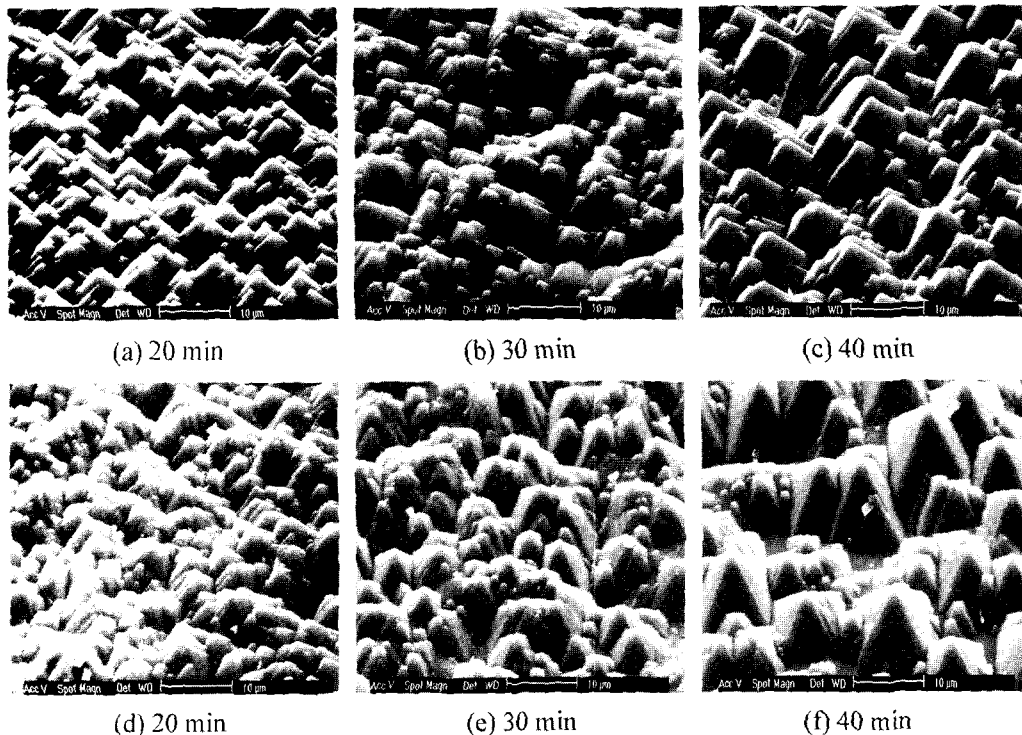


Fig. 1. SEM image of surface texture silicon wafer after etching in a KOH 1.35 wt%, IPA 7 wt% based solution at 60°C. Figs (a), (b), (c) are with ultrasonic wave and (d), (e), (f) are without ultrasonic wave.

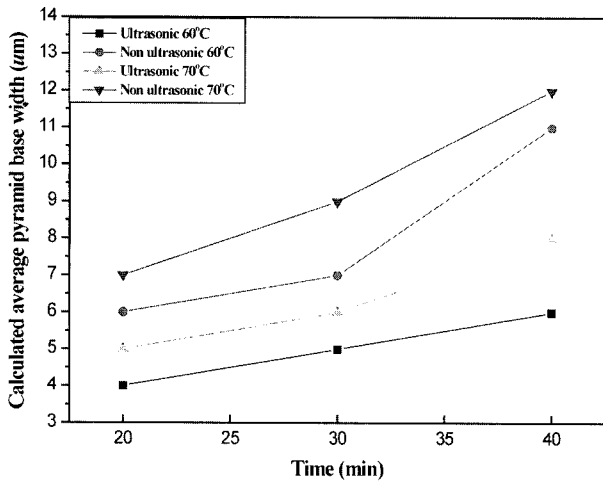


Fig. 2. Average pyramid base width as a function of texturisation time in KOH based solution at 60 and 70°C.

로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 전체적으로 식각 시간이 증가할수록 pyramid 너비 크기와 높이가 증가하고 있으며, 초음파를 가하면서 식각을 실시한 경우가 초음파를 가하지 않았던 경우보다 대부분 생성된 pyramid의 모양과 크기가 균일하면서 texture 밀도가 높은 것으로 보여진다. 특히 초음파를 가하면서 행한 경우 20분 이내에서도 pyramid의 형성 및 균일도가 매우 높은 것으로 보여져 예상대로 초음파의 적용이

texture공정의 온도와 시간을 단축할 가능성을 보여주고 있다.

Fig. 2에서는 KOH 용액을 이용하여 60°C와 70°C에서 식각을 실시한 경우 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우의 시간에 따른 pyramid 너비의 변화를 보여준다. 그림에서 보듯이 초음파를 가할 경우엔 각 온도에서 pyramid의 평균 너비가 초음파 없는 경우보다 작음을 알 수 있다. 또한 초음파를 가한 경우 시간에 따른 pyramid의 크기 변화 기울기가 일정함을 보여준다. 이것은 초음파의 존재로 인하여 식각이 보다 균일하게 이루어져 pyramid의 대형화가 억제되고 있음을 유추케 하며 Fig. 1에 (a), (b)와 (c)에서와 같이 확인된다. 초음파가 없는 경우엔 식각율이 낮고 시간이 지남에 따라 pyramid의 불균일화가 조장이 되어 pyramid의 평균 크기가 조대화하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 NaOH 용액을 이용하여 60°C의 온도에서 20, 30, 40분 동안 식각을 한 경우 초음파의 적용 유·무에 따라서 생성된 규소 표면의 pyramid 모양을 SEM으로 관찰한 결과이다. KOH를 이용한 식각반응에서 나타난 경향과 마찬가지로 초음파를 가했을 경우에 texture 밀도가 높고 균일한 것으로 나타났다. 60°C에서는 초음파를 가했을 경우에 pyramid의 크기는 같은 온도에서 실시한 KOH 식각의 경우보다는 pyramid 너비 크기 및 높이가 작게 되었으나 초음파가 없는 경우는 70°C에서

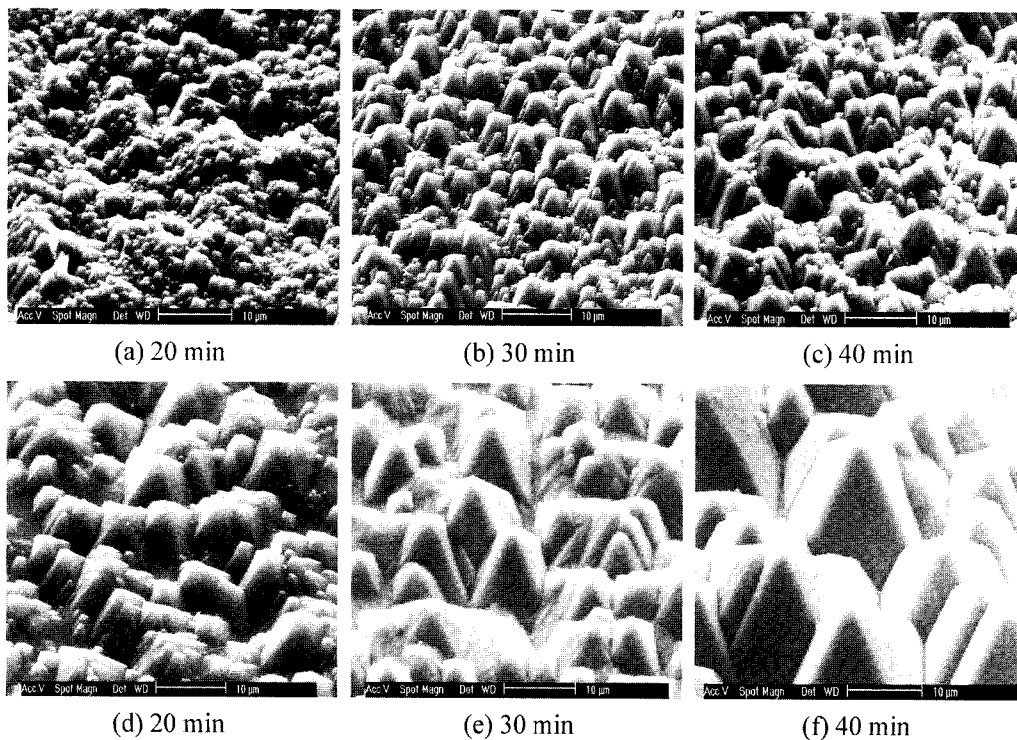


Fig. 3. SEM image of surface texture silicon wafer after etching in a NaOH 1.35 wt%, IPA 7 wt% based solution at 60°C. Figs (a), (b), (c) are with ultrasonic wave and (d), (e), (f) are without ultrasonic wave.

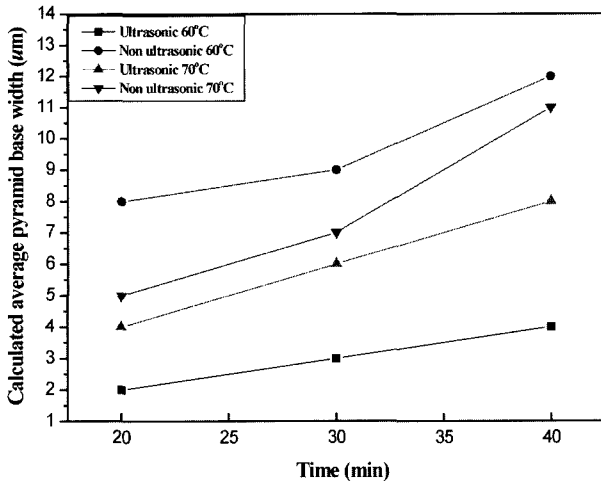
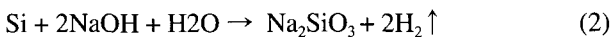
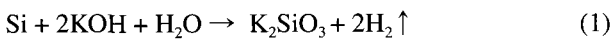


Fig. 4. Average pyramid base width as a function of texturisation time in NaOH based solution at 60 and 70°C.

pyramid의 크기가 약 10 μm 이상으로 매우 큰 것으로 나타났다. 따라서 NaOH 용액을 이용한 공정에서는 초음파가 없는 경우엔 균일하고 조밀한 texture 구조를 얻기는 KOH 경우보다 어려울 것으로 예상된다.

Fig. 4에서는 NaOH 용액으로 식각한 경우 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우의 각 온도에서 시간에 따른 pyramid 너비의 변화를 보여준다. 그림에서 보듯이 KOH와 마찬가지로 초음파를 가한 경우 pyramid 너비의 크기 변화율이 일정함을 보여준다. 더구나 60°C에서 초음파를 가한 경우 pyramid의 너비가 40분 시간이 지나도 4 μm 이하에서 머물고 있음을 알 수 있다. 이것은 매우 고무적인 사실로서 비교적 저가인 NaOH 용액이 태양전지용 texture 식각에 사용될 수 있는 가능성을 보여준다.

이상에서 KOH나 NaOH 모두 식각시간이 증가할수록 pyramid 너비의 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있고, 초음파를 적용한 식각의 경우가 평균 pyramid 너비의 크기가 작은 것을 알 수 있다. 규소와 alkaline 용액의 반응 과정은 식(1), (2)과 같은 과정에 의해서 진행된다



이때 발생하는 수소 기포는 식각중 규소기판에 부착되어 식각을 방해하여 불균일한 texture 구조를 유도하는 것으로 알려져 있다[6]. 이런 수소 기포들이 초음파에 의하여 제거되기 때문에 식각이 원활하게 진행될 것으로 예상되며 또한 발생된 부산물들이 초음파에 의하여 용액 내로 활발히 확산되어서 더욱 식각을 가속하고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Micrometer로 측정된 규소 기판의 두께 변화에 따른 KOH 용액의 온도, 시간별 식각율을 나타낸 것

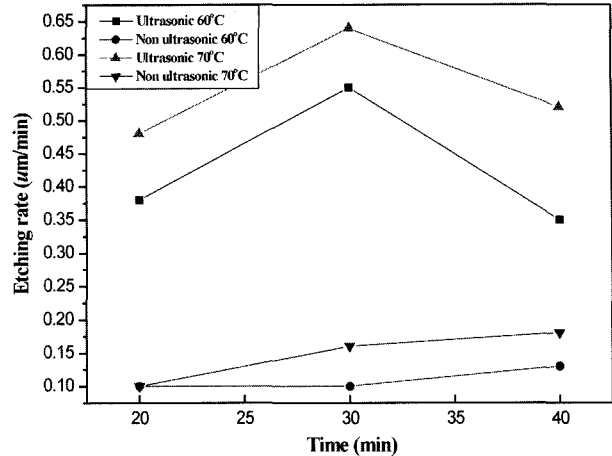


Fig. 5. Etching rate as a function of texturisation time in KOH based solution at 60 and 70°C.

이다.

그림에서 보듯이 온도가 높을수록 식각율이 높으며 초음파를 가할 경우 식각율이 5~6배 증가함을 알 수 있다. 이 사실은 매우 고무적이어서 규소 기판의 제조시에 남아 있는 saw damage의 제거에도 초음파를 적용하면 공정단축의 효과를 기대하게 한다. 흥미로운 것은 식각율이 높은 경우에 시간에 따라 식각율이 증가하다가 감소한다는 사실이다.

초음파를 가하여 식각율을 높인 경우 40분이 지나면 오히려 30분인 경우보다 식각율이 저하된다. 또한 SEM 사진과의 비교를 하면 식각율이 저하될수록 pyramid의 크기가 크게 됨을 알 수가 있게 한다. 이는 식각이 활발할수록 균일한 식각이 이루어져 생성된 pyramid는 더욱 조밀하게 됨을 알 수 있게 한다. 또한 초음파의 존재로 인하여 식각이 초반에 활발히 이루어져 용액의 효율이 시간이 지남에 따라 점차로 저하되어 식각율이 저하되는 것으로 판단된다. 이는 초음파를 적용하면 식각공정 시

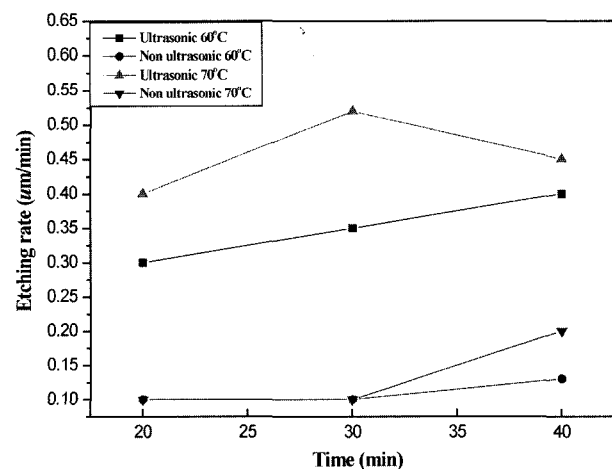


Fig. 6. Etching rate as a function of texturisation time in NaOH based solution at 60 and 70°C.

간이 단축 될 수 있음을 보여준다.

Fig. 6는 NaOH 용액을 이용한 경우 두 온도에서 시간에 따른 식각율의 변화를 나타낸 결과이다. KOH의 경우와 마찬가지로 온도가 높을수록 식각율이 높으며 초음파의 적용이 4~5배의 증가를 가져온다. 또한 역시 70°C에서 초음파를 가할 경우에 식각율이 시간에 따라 증가하다가 감소한다.

이 역시 식각이 초음파의 영향으로 초반에 활발히 진행이 되어 용액의 식각을 위한 효율이 시간이 지남에 따라 저하되고 있음을 알 수가 있다. KOH 용액의 경우와 비교하여 보면 NaOH는 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우의 차이가 더욱 큼을 알 수 있다. 즉 초음파를 가한 경우엔 NaOH 용액이 더욱 미세한 pyramid를 형성시키고 있고 초음파를 가하지 않은 경우엔 더욱 조대한 pyramid의 형성을 야기 시키고 있다. NaOH 용액내의 초음파의 존재가 식각 반응으로 발생된 수소 기포나 생성물을 규소 표면에서 더욱 확산시키어 반응을 활발하게 유도하고 있음을 유추케 한다. 이와 같은 결과는 초음파를 적용하면서 식각공정을 진행할 경우에 보다 저렴한 NaOH의 사용가능성을 보여준다.

Fig. 7은 KOH용액으로 각기 식각 처리된 규소 기판으로 제조된 태양전지의 광전변환효율을 보여준다. 그림에서 보듯이 60°C에서 초음파가 적용되어 식각된 기판으로 제조된 태양전지의 효율이 가장 높고 다음이 70°C에서 초음파를 가하며 식각된 기판으로 제조된 태양전지의 효율이 다음으로 높음을 보인다. 따라서 이들 결과로부터 texture 공정에서 초음파를 적용하면 공정시간의 단축도 가능하고 태양전지의 효율도 높힐 수 있음이 확인되었다.

Fig. 8는 NaOH 용액으로 처리된 기판으로 제조된 전지의 효율을 보여준다. KOH의 경우와 마찬가지로 초음파가 적용될수록 효율이 높고 또한 60°C에서 초음파를

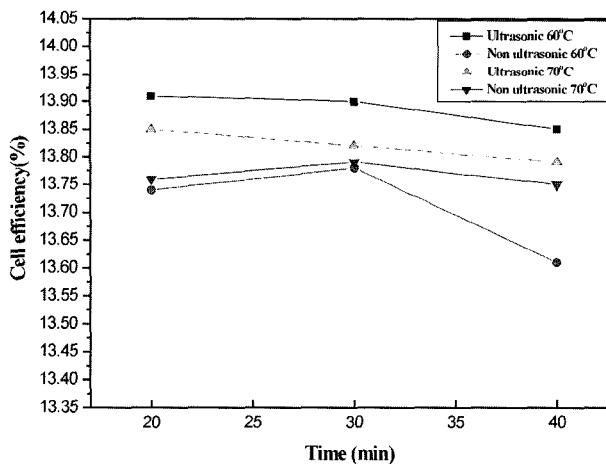


Fig. 7. Cell efficiency as a function of texturisation time in KOH based solution at 60 and 70°C.

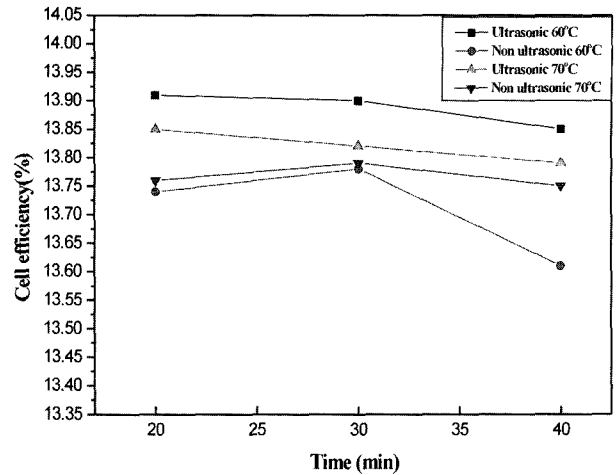


Fig. 8. Cell efficiency as a function of texturisation time in NaOH based solution at 60 and 70°C.

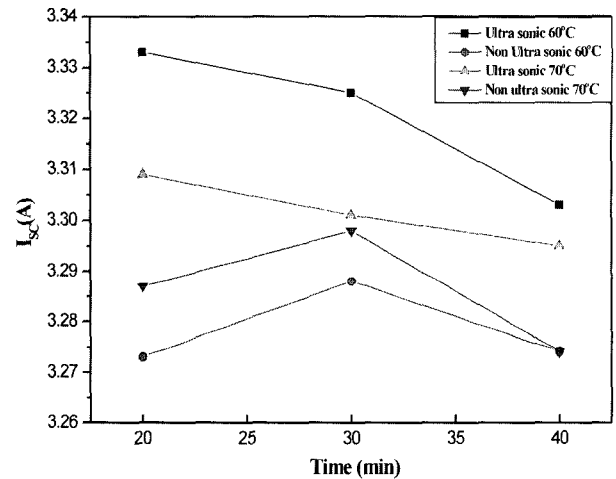


Fig. 9. Short circuit current as a function of texturisation time in KOH based solution at 60 and 70°C.

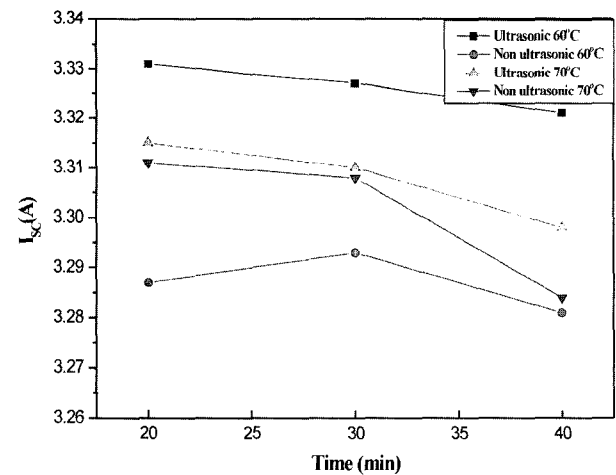


Fig. 10. Short circuit current as a function of texturisation time in NaOH based solution at 60 and 70°C.

적용하여 처리된 기관의 것이 효율이 가장 높게 나타나고 있다. 더욱 흥미로운 것은 이 경우엔 식각시간이 증가할수록 효율이 저하됨을 보인다. Fig. 3의 SEM 사진에 의하면 60°C에서 식각한 경우 30분 시행한 것의 pyramid들이 더욱 균일한 것으로 보이나 효율은 20분에서 시행한 것이 더욱 높은 것으로 보아 pyramid의 균일도 및 형상의 확실성보다는 조밀성이 더욱 전지의 효율향상에 도움이 된다는 사실을 확인하게 한다.

Fig. 9과 10에서는 각 용액으로 처리된 규소 기관으로 제조된 태양전지의 Isc(Short Circuit Current)를 보여준다. 태양전지의 효율의 향상에 기여하는 texture는 Isc에 직접적인 기여를 함으로써 효율 향상에 영향을 미치고 있다. 그림에서 보듯이 두 용액의 경우 모두 초음파의 적용이 Isc의 증가에 기여하고 있음을 확인하게 하며 저온인 60°C인 경우가 Isc가 가장 높게 나타나고 있다.

4. 결 론

1) 규소를 이용한 센서등의 제조에 사용되는 초음파를 이용한 식각 공정이 태양전지용 규소 기관의 texture 식각에 적용 될 수 있음을 보였다.

2) 초음파를 사용한 caustic 식각의 경우 NaOH 기반의 용액이 가장 높은 전지효율을 보여 저가의 NaOH의 사용가능성을 보였다.

3) 초음파를 사용할 경우 저온인 60°C에서 20분 동안 식각 한 경우가 pyramid 크기가 적고 균일하여 전지효율을 높이므로 태양전지의 저가화에 기여할 수 있음을 보였다.

4) 태양전지의 효율향상을 위하여는 texture 조직이 pyramid 형상의 균일도 향상보다는 크기의 축소가 더욱 바람직함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 에너지관리공단의 학술진흥사업 지원에 의하여 연구되었으며(2001-N-PV03-P-02)이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] David L. King and M Elaine Buck, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cell", 22th IEEE photovoltaic Spec. Conference. (1991) 303.
- [2] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik and J. Nijs, "Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 57 (1999) 179.
- [3] Y. Nishimoto and K. Namba, "Investigation of texturization for crystalline silicon solar cells with sodium carbonate solution", Solar Energy Materials & Solar Cells 61 (2000) 393.
- [4] J. Chen, L. Liu, Z. Li, Z. Tan, Q. Jiang, H. Fang, Y. Xu, and Y. Liu, "Study of anisotropic etching of (100) Si with ultrasonic agitation", Sensor and Actuators A 96 (2002) 152
- [5] B.L. Sopori and R.A. Pryor, "Optical characteristics of textured (100) oriented silicon surface application to solar cell", 15th IEEE photovoltaic Spec. Conference (1981) 466
- [6] P.K. Singh, R. Kumar, M. Lal, S.N. Singh and B.K. Das, "Effectiveness of anisotropic etching of silicon in a aqueous alkaline solutions", Solar Energy Materials & Solar Cells 70 (2001) 103.