

그라인딩 공정과 선택적 습식 식각 공정을 이용한 단결정 실리콘 표면의 반사율에 관한 연구

우태기^{1,2} · 김영환¹ · 안효석^{2,*} · 김성일^{1,*}

¹한국과학기술연구원 나노소자연구센터, ²서울산업대학교 NID융합기술대학원

A study of Reflectance of Textured Crystalline Si Surface Fabricated by using Preferential Aqueous Etching and Grinding Processes

Tae-Ki Woo^{1,2}, Young Hwan Kim¹, Hyo-Sok Ahn^{2,*} and Seung-Il Kim^{1,*}

¹Nano-devices research center, Korea Institute of Science and Technology,

²Graduate school of NID Fusion Technology, Seoul National University of Technology

(2009년 4월 8일 접수; 2009년 9월 18일 게재확정)

초 록 : 단결정 실리콘 웨이퍼 위에 그라인딩 공정을 사용하여 인위적으로 결정학적 결함을 만들고 선택적 습식 식각 공정을 통하여 반사율을 저감시켜 태양전지에 적용할 수 있는 새로운 표면 조직을 형성하였다. 식각 용액의 농도와 식각 시간에 따른 표면 형태의 변화를 분석하고 그에 따른 표면의 광학적 반사율의 변화를 측정하였다. 결정학적 결함 분석과 표면 형태의 관찰은 각각 투과전자 현미경과 주사전자현미경을 이용하였고 광학적 특성은 spectrophotometer를 이용하여 분석하였다. 상기 방법에 의한 최적화된 실리콘 표면의 반사율은 평균 1% 이하의 우수한 결과를 보였으며 짧은 공정시간 및 가격효율성 면에서 효과적인 제조 방법이라고 사료된다.

Abstract : We produced noble surface structure of crystalline Si for solar cells by using preferential aqueous etching on crystallographic defects which were induced by grinding process. We analyzed the reflectance of textured surface according to surface topography resulting from various etchant concentrations and duration of etching process. The crystallographic defects and textured surface topography were investigated by using transmission electron microscopy and secondary electron microscopy, respectively. Also, the measurement of reflectance of textured surface utilizes spectrophotometer. The optimized texture surface exhibits improved result indicating reflectance of below ave.1%. And it is cost-effective as well as taking short time within a few minutes.

Keywords: Si solar cells, texturing, grinding, etching

1. 서 론

태양전지산업의 주류인 결정질 실리콘 태양전지의 효율을 높이기 위하여 여러 가지 연구들이 진행되고 있다. 태양전지의 효율은 흡수된 광에 의존적이므로 효율 향상의 방법으로서 태양전지 표면에서 반사되는 광 손실을 감소시키기 위한 반사방지막 및 표면 조직화에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 표면 조직화의 방법들은 dicing saw를 이용한 mechanical grooving¹⁾, 이방성 식각에 의한 피라미드 구조물의 형성²⁾, 플라즈마를 이용한 반응성 이온 에칭 (reactive ion etching)³⁾, 마스크를 이용한 식각⁴⁾이 대표적인 방법들이다. 그러나 상기의 방법들은 일반적으로 수 십분 이상의 긴 공정시간이 소요되며 마스크를 사용하는 공정은 리소그래피 공정으로 인한 공정 횟수 및 공정 비용의 증가가 단점이다. 또한 반응성이

온 에칭 공정은 반사방지구조로서의 효율은 우수하나 경우에 따라 마스크 공정이 필요하며 높은 공정 비용으로 가격 경쟁력이 요구되는 태양전지 산업에서 단점으로 간주된다.

한편, 표면의 반사를 감소시키기 위하여 반사방지막을 사용하기도 한다. 주로 결정질 실리콘의 반사방지막은 Si₃N₄ 또는 SiO_x의 반사방지막을 사용하는데 표면조직화 없이 반사방지막을 사용하는 경우에는 조직화와 반사방지막을 동시에 사용한 경우보다 상대적으로 높은 반사손실을 보인다.⁵⁾ 또한 이러한 반사방지막은 입사광의 파장과 반사방지막의 두께에 의존하므로 수직입사가 아닌 경우에는 큰 효과를 기대하기 어렵다.⁶⁾

본 연구에서는 보다 저렴한 공정 비용, 짧은 공정시간을 위하여 그라인딩 공정과 선택적 습식 식각 공정을 이용한 새로운 표면 조직화 방법을 소개하고 상기 조직화

*Corresponding author

E-mail: s-ikim@kist.re.kr, hsahn@snut.ac.kr

Table 1. Conditions of coarse grinding process

Normal load	Platen rate (RPM)	# of grit of grinding pad	Coolant
11 kPa	70 RPM	320grit	water

방법으로 생산된 실리콘 표면의 광학적 특성을 논의한다. 사용된 공정은 앞서 소개되었던 다른 공정보다 저렴한 공정이며 공정 횟수가 단지 두 단계이며 수분 내에 표면 조직화가 끝날 정도로 공정시간이 매우 짧은 것이 장점이다. 실험의 변수로서 식각 공정에서의 다양한 식각 용액의 농도와 식각 시간을 통해 표면의 형태에 변화를 주어 이를 관찰하였고 형태에 따른 표면의 광학적 반사율을 측정·분석하였다. 결정학적 결함 분석을 위해 투과전자현미경을 사용하였으며 표면 관찰은 주사전자현미경을 통해 이루어졌다. 또한 spectrophotometer를 사용하여 각 시편의 반사율을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 P-type 6인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 시편의 두께 조절에 있어서 그라인딩 공정을 통해 400 μm 로 일정하게 하는 동시에 태양전지 전면의 표면에 그라인딩으로 인한 흠과 함께 표면 아래에 결정학적 결함을 생성시켰다. 본 그라인딩 공정은 더욱 깊고 밀도있는 결정결함을 생성하기 위하여 fine그라인딩 공정은 실시하지 않고 coarse그라인딩 공정만 사용하였으며 구체적인 그라인딩 조건은 Table 1과 같다. 본 그라인딩 공정 조건은 반도체 패키징 공정 중 하나인 웨이퍼 레벨 후면 그라인딩 공정에서 허용 가능한 범위에 있지만 grit뿐만 아니라 grinding platen의 revolutions per minute (RPM)과 부과된 하중에 따라 웨이퍼의 기계적인 강도에 지대한 영향을 미치므로 신뢰성을 고려한 공정이 요구된다. 그라인딩 공정을 거친 시편의 결정결함 분석은 투과전자현미경을 이용하였다. 그라인딩 공정 이후 각 시편들은 중량비 1:4:7과 4:1:7의 HF:HNO₃:H₂O 혼합 식각 용액에서 각각 50s, 100s, 600s 동안 식각되었으며 용액의 균일성을 위하여 적절한 교반이 수반되었다. 식각이 종료됨과 동시에 DI water를 통해 식각 용액을 제거하였다. 제조된 각 시편의 표면은 주사전자현미경을 이용하여 표면과 단면을 관찰하였고 표면의 반사율은 spectrophotometer를 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 투과전자현미경으로 측정된 결정학적 결함의 contrast를 나타낸다. 그라인딩 공정에서의 기계적인 스트레스로 인하여 표면에는 비정질상의 산화막이 약 100 nm 두께로 생성되었으며 표면아래에는 결정결함들이 평균 1.5-2 μm 깊이로 생성되었다. 상기의 결정 결함들은 준 규칙적으로 배열되었으며 밀도 있게 생성된 것으로 관찰되

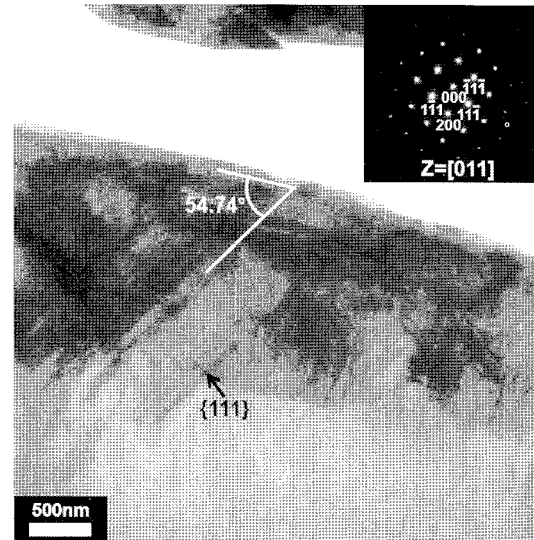


Fig. 1. Cross sectional image of defects induced by grinding process utilized by Transmission Electron Microscopy; the majority of crystallographic defects being on {111} plane and selected area diffraction pattern of crystalline Si substrate indicated in the inset.

었다. 그리고 이들은 대부분 {111} 면 위에 있는 걸로 확인되었다. 이러한 결함들은 결정학적으로 packed하지 못한 구조적인 이유와 약해진 원자간의 결합에너지로 인하여 결합이 존재하지 않는 부분 보다 확산계수가 높고 화학반응이 보다 쉬워진다. 따라서 동일한 농도의 식각 용액에 대하여 식각 속도의 현저한 차이를 보일 수 있고 이러한 재료·화학적 특성을 이용한 것이 이번 실험의 주요한 개념이다.

Fig. 2(a)는 그라인딩 공정을 이용하여 결정결함을 형성한 후 HNO₃-rich (1:4:7=HF:HNO₃:H₂O) 식각 용액으로 50s동안 식각한 시편의 {110}면의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다. 앞서 설명한 것과 같이 결정결함을 따라 빠르게 식각이 되면서 aspect ratio가 크고 1.5-2 μm 지름을 가진 pore가 생성되었음을 알 수 있다. 또한 경사진 pore의 부분도 관찰되는데 이는 주로 {111}면에 존재했던 결정결함들이 식각의 방향에 영향을 주었음을 나타낸다. 반면, Fig. 2(b) HF-rich (4:1:7=HF:HNO₃:H₂O) 식각 용액으로 50s동안 식각한 시편의 {110}면의 단면 이미지로서 이 역시 결정결함의 영향을 받았으며 pore의 형상에 있어서 보다 aspect ratio가 작은 넓은 밑바닥을 가진 형상에 가깝고 pore의 깊이가 HNO₃-rich 식각 용액으로 식각된 시편보다 작은 것을 알 수 있다. 실제 결정결함 부분과 결함이 없는 부분의 식각 속도의 비율의 측정 결과는 HNO₃-rich 식각 용액의 경우는 4:1로 나타났고 HF-rich 식각 용액은 3:2로 나타남을 확인하였다. 이는 식각 용액의 농도차이에서 나온 결과로서 HNO₃-rich

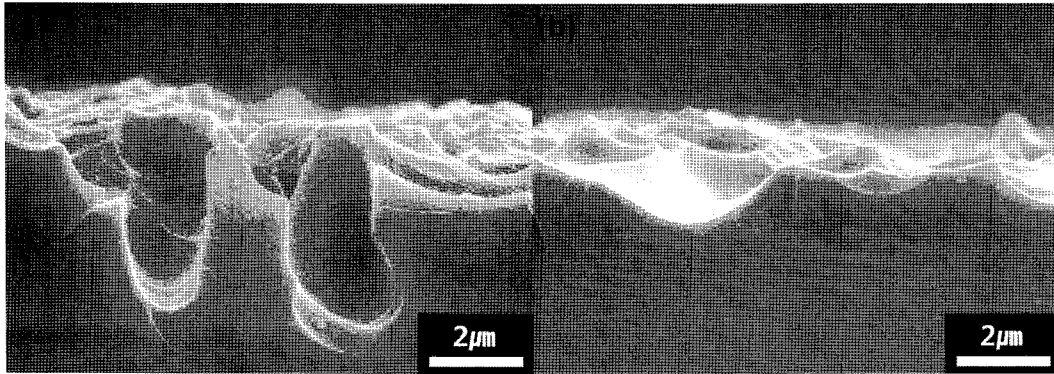


Fig. 2. Cross sectional image of pore structures measured by secondary electron spectroscopy; (a) is 50s etched sample on HNO₃-rich etchant and (b) is 50s etched sample on HF-rich etchant

식각 용액이 HF-rich 식각 용액보다 결정결함 식각에 있어서 선택성이 강하다는 것을 나타낸다.

Fig. 3는 주사전자현미경으로 측정된 각 시편의 표면의 모습을 나타낸다. 서로 다른 두 가지 농도의 식각 용액에 대한 차이와 식각 시간의 차이에 대한 표면의 topography를 나타내고 있다. HNO₃-rich의 식각 용액으로 식각된 시편들은 Pore의 측면방향의 크기가 각각 1.5 μm, 7 μm, 8 μm의 크기로 성장하는 반면 HF-rich의 식각 용액으로 식각된 시편들은 Pore의 측면방향의 크기가 각각 5 μm, 20 μm, 50 μm의 크기로 성장하는 모습을 나타낸다. 위의 HF-rich의 식각 용액으로 식각된 시편의 표면이 HNO₃-rich의 식각 용액으로 식각된 시편의 표면보다 같은 시간 동안 식각 했을 때 더 큰 지름의 pore 구조를 보임을 알 수 있다. 또한 두 식각 용액 모두 식각 시간의 증가에 따라 pore의 측면 방향의 크기가 증가되는 경향을 보이는데 이 증가율 또한 HF-rich의 식각 용액이 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과 또한 결정 결함의 식각에 있어서 농도 차이에서 야기된 선택성에 관련된 현상으로, HF-rich 식각 용액의 선택성이 HNO₃-rich 식각 용액보다 약하다

는 것과 더불어 실제로 결함이 없는 부분에서도 HF-rich 식각 용액의 식각 속도가 HNO₃-rich 식각 용액보다 더 빠르다는 것을 의미한다. 또한 두 가지의 식각 용액 모두 시간의 증가에 따라 pore의 깊이 증가는 발견되지 않았고 pore의 측면 방향의 성장만이 확인되었는데 이는 깊이 방향으로의 증가는 결정학적 결함을 따라 식각되는 과정에서 생성되는데 이러한 결함들은 식각 공정 초반에 모두 빠른 식각 속도로 식각되어 없어졌고 더 이상 결정 결함이 존재하지 않기 때문에 깊이 방향으로의 pore의 성장은 결함이 존재하지 않는 부분과 같아 졌다고 볼 수 있다. 그러나 pore의 경계 부분은 pore의 밑바닥 부분보다 식각 용액에 대해 더 개방된 구조이고, 따라서 더 많은 식각 용액과의 접촉이 일어나므로 깊이 방향의 식각 속도보다 더 빠르게 일어난다. 결론적으로 Fig. 3과 같이 측면 방향으로의 특징적인 성장을 나타내게 된 것으로 사료된다.

실리콘의 밴드갭(band gap)은 약 1.1eV이므로 실리콘 기반 태양전지의 주요한 관심 파장대는 1100 nm 이하가 된다. 그러나 대기 중에서의 손실로 인하여 지표면까지 도달하는 태양광의 파장대는 약 300 nm 이상부터 이므로

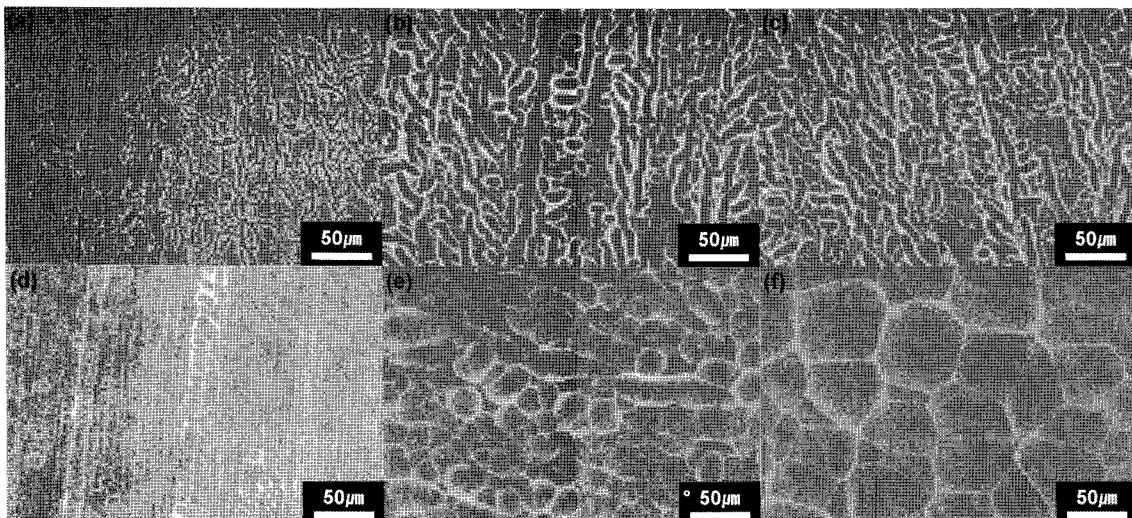


Fig. 3. Top view of textured surfaces measured by Secondary Electron Microscopy; (a)-(c) was processed on HNO₃-rich etchant, (d)-(f) was processed on HF-rich etchant and, (a), (d) is images of 50s etched samples. (b), (e) is images of 100s etched samples and (c), (f) is images of 600s etched samples

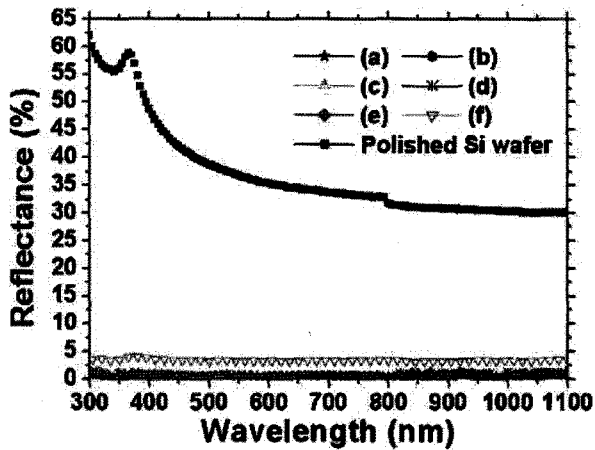


Fig. 4. Reflectance of textured samples and polished sample for reference; (a)-(c) was processed on HNO₃-rich etchant, (d)-(f) was processed on HF-rich etchant and, (a), (d) is images of 50s etched samples. (b), (e) is images of 100s etched samples and (c), (f) is images of 600s etched samples

실제 지표면에서의 의미 있는 파장대역은 300-1100 nm의 범위가 된다. Fig. 4은 Fig. 3의 다양한 topography를 가진 시편의 반사율과 함께 비교대조 균으로서 경면 폴리싱된 실리콘 기판의 반사율을 나타낸 그래프이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 경면 폴리싱된 실리콘 기판이 장파장에서 약 30%정도의 반사율을 갖고 단파장으로 갈수록 반사율이 약 60%까지 증가하는 것을 알 수 있다. 반면 조직화된 시편들은 6개의 경우 모두 적어도 5%이하의 반사율을 나타낸다. 시편 (a)-(e)는 1%내외의 반사율을 나타내고 있고 (미세한 차이로 인하여 중첩되어 있다.) 시편 (f)는 조직화된 시편 중 가장 큰 반사율을 나타내고 있다.

Fig. 5는 각 용액에 대하여 확대된 반사율의 그래프를 나타내고 있다. Fig. 5(a)는 HNO₃-rich 식각 용액에서 식각된 시편의 반사율을 나타내는데, 50s와 100s 동안 식각된 시편들은 구분하기 힘들 정도로 유사한 그래프 수치를 나타내며 평균 0.5%이하의 반사율을 나타낸다. 반면, 식각 시간이 600s로 상대적으로 길었던 시편은 50s와 100s동안 식각된 시편보다 반사율이 증가하는 경향을 나

타내며 대략 0.5%이상 1%이하의 반사율을 나타낸다. 이는 Fig. 3의 표면상태와 밀접한 관련을 갖는 것으로 보이는데 식각 시간이 길어질수록 pore가 성장하여 pore의 밀도가 작아지고 동시에 pore의 면적이 넓어지면서 다반사의 확률이 점점 적어지는 것을 뜻한다. 즉, pore의 밑바닥 평평한 부분이 많이 생길수록 광이 표면에서 다반사를 하지 못하고 외부로 방출되는 손실이 커진다. 다만, 600s동안 식각된 시편의 경우는 Fig. 3(b)와 (c)의 비교에서처럼 100s동안의 식각 이후에 단지 pore들이 결합을 했을 뿐, 큰 topography의 변화가 없었으므로 반사율에서도 큰 변화가 없었던 것으로 판단된다. 한편, Fig. 5(b)는 HF-rich 식각 용액에서 식각된 시편의 반사율을 나타내는데, Fig. 2와 3에서 알 수 있다시피 HNO₃-rich보다 더 넓고 얇은 pore를 보였다. 이와 상응하게 반사율도 50s와 100s에서 식각된 시편 모두 HNO₃-rich에서의 시편들 보다 높게 나왔으며 600s동안 식각된 시편의 경우는 반사율이 약 3.5%정도로 6개 시편 중에서 가장 높게 나왔다. 이 경우 역시 Fig. 3에서의 topography와 상응하는 결과이다. Fig. 6은 이와 같은 topography와 반사율과의 관계를 개략도로 나타내고 있다.

지금까지의 분석을 요약하자면, 식각 시간이 짧을수록 pore의 크기가 작게 형성되고 작은 pore를 나타내는 표면의 topography를 가질수록 다반사가 증가하여 반사율의 감소로 이어지는 것으로 결론을 도출할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 그라인딩 공정의 결정결합 생성과 선택적 식각을 이용하여 단결정 실리콘 태양전지의 반사율을 저감시키는 새로운 공정을 연구하였다. 또한 표면의 관찰 및 광학적 측정을 통하여 반사율과 topography의 관계를 분석하였으며, 본 표면 조직화 방법을 통하여 반사율 1%미만의 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 구체적으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. HNO₃-rich식각 용액이 HF-rich보다 같은 시간 식각

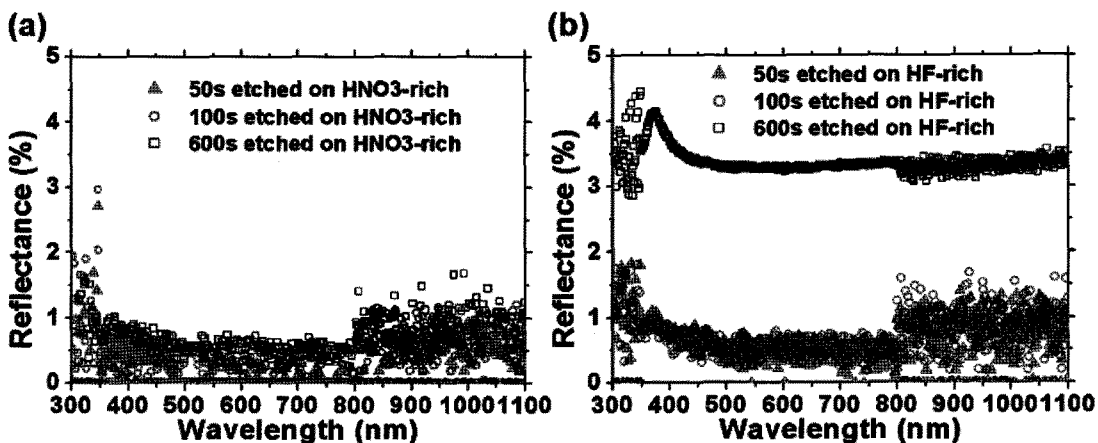


Fig. 5. Highlighted reflectance of textured samples; (a) is fabricated on HNO₃-rich etchant and (b) is fabricated on HF-rich etchant

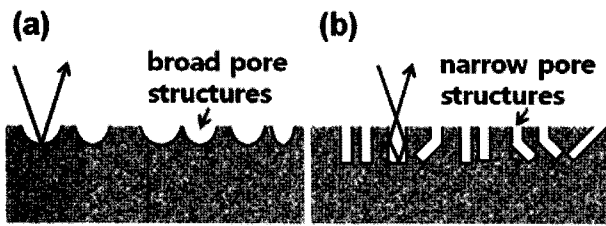


Fig. 6. Schematic of relationship between reflectance and topography; (a) indicates narrow pore structures induced by HNO₃-rich etchant and (b) indicates broad pore structures induced by HF-rich etchant

했을 때 선택성이 크므로 pore의 크기가 작았다.

2. 표면에 분포되어있는 pore의 크기가 작을수록 반사율을 저감에 효과적이다.

3. 결함을 부여하고 선택적 식각을 하는 이번 공정의 반사율은 1%이하로서 반사율 저감의 효과가 우수하였다.

또한 본 연구에서 소개한 새로운 공정 방법의 장점은 다음과 같다.

1. 그라인딩 공정을 통하여 최적화된 태양전지의 두께 조절이 가능함과 동시에 결함을 통한 이물질의 gettering 효과를 기대할 수 있다.

2. 저렴한 공정이면서 전체 공정시간은 수분 안에 있으므로 공정단가의 절감에 유리하다.

감사의 글

본 연구는 한국기초기술이사회(KRCF), 교육과학부 및

KISTE 과제 연구비 지원으로 이루어 졌습니다.

참고문헌

1. G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender and E. Bucher, "A simple and effective light trapping technique for polycrystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 26, 345-356 (1992)
2. P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave and M. Lemiti, "Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 2319-2328 (2006)
3. J.I. Gittleman, E.K. Sichel, H.W. Lehmann and R. Widmer, "Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion", *Appl. Phys. Lett.* 35 742-744 (1979)
4. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza, "19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells", *Appl. Phys. Lett.* 73 1991-1993 (1998)
5. M.J. Huang, C.R. Yang, Y.C. Chiou and R.T. Lee, "Fabrication of nanoporous antireflection surfaces on silicon", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 1352-1357 (2008)
6. M. Tao, W. Zhou, H. Yang, and L. Chen, "Surface texturing by solution deposition for omnidirectional antireflection", *Appl. Phys. Lett.* 91 081118-081120 (2007)
7. J. P. Hirth and J. Lothe, "*Theory of dislocations*", (Wiley, New York, 1982).