

Formation of lotus surface structure for high efficiency silicon solar cell

Hyun Chul Jung^{***}, Yeong Kyeun Paek^{**}, Hyo Han Kim^{*}, Jung Hyun Eum^{*}, Kyoong Choi^{*}, Hyung-Tae Kim^{*} and Hyo Sik Chang^{*†}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^{**}Department of Materials science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received November 6, 2009)

(Revised December 29, 2009)

(Accepted January 15, 2010)

Abstract The reduction of optical losses in mono-crystalline silicon solar cell by surface texturing is a critical step to improve the overall cell efficiency. In this study, we have changed the sub-micrometer structure on the micrometer pyramidal structure by 2-step texturing. The Ag particles were coated on the micrometer pyramidal surface in AgNO₃ solution, and then the etching with hydrogen fluoride and hydrogen peroxide created even smaller nano-pyramids in these pyramids. As a result, we observed that the changes of size and thickness of nano structure on pyramidal surface were determined by AgNO₃ concentration and etching time. Using 2-step texturing, the surface of wafers is etched to resemble the rough surface of a lotus leaf. Lotus surface can reduce average reflectance from 10 % to below 3 %. This reflectance is less than conventional textured wafer including anti-reflection coating.

Key words Texturing, Lotus surface, Electroless deposition, Solar cell, Nano-texturing, Anisotropic etching, Mono-crystalline silicon wafer

고효율 실리콘 태양전지를 위한 lotus surface 구조의 형성

정현철^{***}, 백용균^{**}, 김효한^{*}, 음정현^{*}, 최균^{*}, 김형태^{*}, 장효식^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

^{**}국립안동대학교, 안동, 760-749

(2009년 11월 6일 접수)

(2009년 12월 29일 심사완료)

(2010년 1월 15일 게재확정)

요 약 단결정 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 감소시키는 표면 텍스처링은 최종 셀의 효율을 향상시키기 위하여 매우 중요하다. 본 연구에서는 2-step texturing의 공정으로 기존의 텍스처링에서 이루어진 피라미드에 수 많은 sub-micrometer 사이즈의 구조를 형성시켰다. AgNO₃ 용액으로 웨이퍼 표면에 Ag코팅을 한 후, 그 웨이퍼를 다시 HF/H₂O₂ 용액으로 수십 초 동안 식각을 거치게 된다. 결과적으로, 피라미드 위에 생성된 수 nm사이즈의 구조물들은 AgNO₃의 농도 및 식각 시간의 변화에 의해 그 크기와 굽기가 변화하는 것을 알 수 있었다. 웨이퍼의 표면이 2-step texturing에 의해 식각이 이루어지면 연잎의 거친 표면과 비슷해지고, 그 결과 평균 10 % 이상의 반사율을 보이던 기존 웨이퍼에서 3 % 이하의 낮은 반사율을 얻을 수 있었다. 이는 일반적인 텍스처링과 anti-reflection coating을 거친 웨이퍼의 반사율보다 낮은 결과이다.

1. 서 론

태양전지 표면에서의 반사에 의한 광학적 손실은 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서 가장 먼저 개선해야 할 부분 중 하나이다. 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 줄일 수 있는 방법 중 가장 일반적으로 적용되는

방법이 텍스처링(texturing)을 통한 표면반사율을 감소시키는 것이다[1].

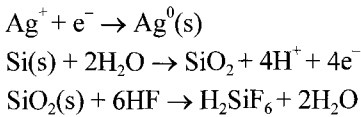
텍스처링에 의한 광 포획(light trapping) 구조는 표면에서의 반사율을 감소시키고, 태양전지 내에서 빛의 통과 길이를 길게 하며, 후면으로부터의 내부반사를 이용하여 흡수된 빛의 양을 증가시켜 태양전지의 단락전류를 향상시킬 수 있는 장점이 있다[2].

일반적으로 단결정 실리콘(sc-Si) 웨이퍼 텍스처링을 통해 얻어지는 표면반사율의 경우 10 %의 한계를 보인다[2]. 여기서 더 낮은 반사율을 얻고자 하면 텍스처링

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-645-1457
Fax: +82-31-645-1485
E-mail: hschang@kicet.re.kr

만으로는 어려움이 있다. 그렇기 때문에 텍스처링으로 얻어진 피라미드 구조 상에 나노(nanometer) 사이즈의 lotus surface 구조를 형성 시켜 입사된 빛의 흡수를 증가시키므로써 표면에서의 반사율을 줄일 수가 있다.

단결정 실리콘 웨이퍼 상에 lotus surface 구조를 형성하기 위해서는 먼저 금속 입자를 증착시켜야 하며, 그 방법으로는 스퍼터링(sputtering), 열 증착법(thermal evaporation), electrochemical deposition, HF용액을 이용한 electroless deposition등의 다양한 방법이 있다[3]. 그 중 electroless deposition은 갈바닉 치환(galvanic displacement)반응으로 외부전원이나 환원제가 필요 없는 간편하고 경제적인 증착 방법이다. 이는 수소보다 양의 환원전극전위를 갖는 금속들의 금속화합물을 HF 용액에 녹인 후 실리콘을 이 용액에 담가주면 전극이나 환원제 없이 산화·환원반응을 통해 선택적인 금속을 실리콘 표면에 증착시킬 수 있다[4-6].



그 다음으로 불산(HF)과 산화제(H₂O₂)가 첨가된 용액으로 금속이온이 증착된 실리콘 표면을 식각하게 되며 lotus surface 구조를 형성하게 된다.

본 실험에서는 단결정 실리콘 웨이퍼 텍스처링 공정 후 Ag 이온을 이용한 electroless deposition과 식각(2-step texturing)을 통해 피라미드상에 lotus surface 구조를 형성하여 기존의 텍스처링 표면보다 더 낮은 반사율을 얻고, 그로 인해 태양전지의 성능 향상에 기여할 수 있도록 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 붕소(boron)가 도핑된 (100)방향의 p-type 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 비저항은 1~2 Ωcm이고, 두께 210 ± 20 μm이다. 실험에서는 약 2 × 2 cm²의 크기로 잘라서 사용하였다. 텍스처링을 위해 먼저 saw damage removal(SDR)을 80°C의 10 wt% NaOH 수용액에서 2분간 시행하였다.

준비된 웨이퍼는 표면에 형성된 자연산화(native oxide)층을 희석시킨 불산(dilute HF)에 30초간 처리하여 제거한 후 2 wt% NaOH 수용액에 IPA를 첨가하여 제작된 용액으로 텍스처링을 진행하였다. 실험조건은 70 ± 2°C의 온도에서 30분 동안 실시하였으며, 매 과정 후마다 초순수(de-ionized water, DIW)에 5분간 세척하였다.

텍스처링을 통해 피라미드(pyramid)가 형성된 웨이퍼의 lotus surface 구조 형성을 위해 2-step texturing 공

정으로 식각을 진행하였다. 먼저 자연산화층을 제거한 웨이퍼 상에 금속입자의 증착이 이루어져야 하므로 수십 초 동안 금속화합물이 녹아있는 용액에 담그게 된다. 여기에 사용되는 금속으로는 Ag를 사용하며 0.01 M의 AgNO₃와 HF, 증류수를 혼합한 후 상온에서 stirring하였다. Ag 이온 용액에 실리콘 웨이퍼를 담그면 실리콘 표면의 산화반응에 의해 Ag 이온으로 전자를 공급하여 환원반응이 일어나면서 Ag 입자들이 실리콘 표면에 증착된다.

Ag 입자와 실리콘 표면 사이에서는 실리콘의 산화로 인해 SiO₂가 형성이 되며 4.6 M HF와 H₂O₂, 증류수를 혼합하여 상온에서 Stirring을 거친 후 제작된 식각용액으로 SiO₂의 식각이 이루어진다. 그로 인해 표면에 nano 사이즈의 lotus surface 구조를 형성시켰다.

Lotus surface 구조가 형성된 웨이퍼의 표면은 전자현미경(SEM, JEOL JSM-6390)으로 관찰하였고, UV-visible spectrophotometer(VARIAN 100 Conc)를 사용하여 파장 범위 200~900 nm에서 표면반사율을 측정하였다. 그리고 기존의 텍스처링 웨이퍼의 반사율도 측정하여 비교 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단결정 실리콘 웨이퍼 표면 텍스처링

태양전지의 표면에서는 빛 반사율을 줄이기 위해 텍스처링 공정을 통해 표면조직화가 이루어지며 그에 따른 광 포획(light trapping)현상으로 빛의 반사를 감소시킨다. Fig. 1는 NaOH 용액을 이용하여 단결정 실리콘 웨이퍼를 텍스처링 한 표면의 SEM 사진이다. 알칼리 용액을 이용한 단결정 실리콘 텍스처링의 경우 비등방성 식각(anisotropic etching)이 일어나며 결정방향에 따른 식각속도의 차이에 의해 전체적인 표면상에 random pyramid가 형성되었다.

같은 조건으로 여러 웨이퍼를 텍스처링 하여 반사율을 측정 하였으며, Fig. 2(a)에서 그 결과를 보여주고 있다. 그리고 400~900 nm 파장 범위에서 평균반사율을 계산

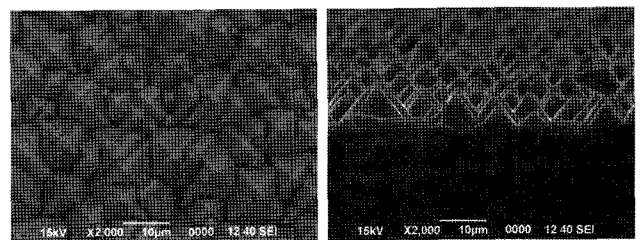


Fig. 1. SEM images of textured mono-crystalline silicon wafer.

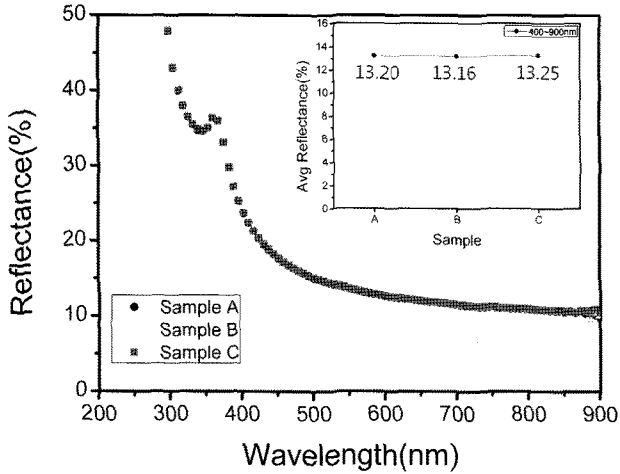


Fig. 2. Reflectance spectra the samples (A, B, C) etched in a NaOH/IPA solution. The inset shows Average reflectance in the range 400–900 nm.

하였고, 이를 Fig. 2(b)에서 나타내었다. 각각 웨이퍼의 평균반사율은 약 13%의 다소 높은 값을 보였다.

3.2. 텍스처링 웨이퍼의 lotus surface structure 형성

기존의 웨이퍼 텍스처링만으로는 반사율 감소의 한계가 있다. 여러 실험변수(온도, 시간, 용액농도)를 조절하

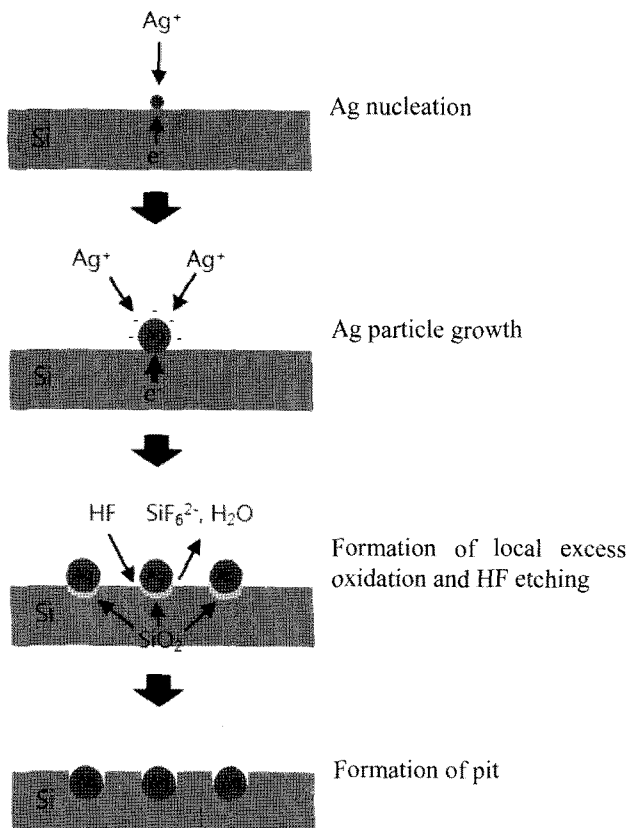


Fig. 3. Mechanism of metal-assisted etching process.

Table 1
Conditions of 2-step texturing

	A	B	C	D	E	F
Coating time (sec)	20	30	40	20	20	20
Etching time (sec)	60	60	60	20	30	40

여 피라미드 크기 및 분포의 균일함을 최적화 하였을 시에도 10% 이하의 반사율은 얻기가 힘들다. 여기에 반사방지막 코팅(anti-reflection coating, ARC)을 통해서만이 약 3%대의 반사율을 얻을 수가 있게 된다.

본 실험은 일반적인 텍스처링 웨이퍼 표면에 electroless deposition을 통한 Ag 증착 후 HF 용액으로 식각을 하게 되는 2-step texturing 공정이다. 2-step texturing은 metal assisted etching의 메커니즘에 의해 시행되었고 (Fig. 3), 10% 정도의 반사율을 가지는 텍스처링 웨이퍼에 nano 사이즈의 lotus structure 구조를 형성시켰으며 피라미드 구조 안에서 반사를 일으킨 빛을 다시 nano 구조 안에서 반사와 산란이 일어나게 하였다. 그로 인해 웨이퍼 내부로의 흡수를 증가시키고 표면반사율을 현저히 줄일 수 있었다.

Electroless deposition을 통한 Ag 이온의 coating 시간과 HF을 이용한 etching 시간에 변수를 주어 실험이 진행되었다(Table 1). 먼저 coating 시간을 20~40초로 변화를 주어 그에 따른 etching 정도를 확인해보았다. Fig.

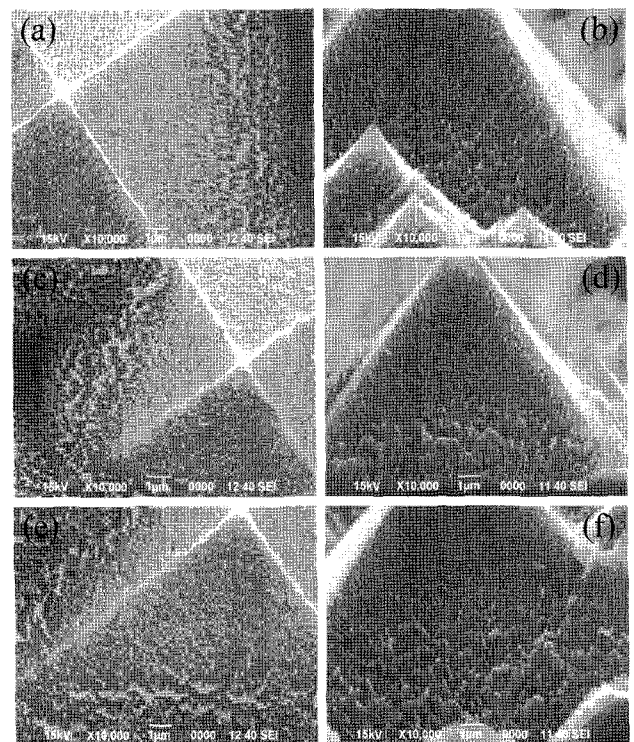


Fig. 4. SEM images of nano-textured wafers by 2-step texturing: (a)~(b) coating 20 sec/etching 60 sec, (c)~(d) coating 20 sec/etching 30 sec, (e)~(f) coating 40 sec/etching 60 sec.

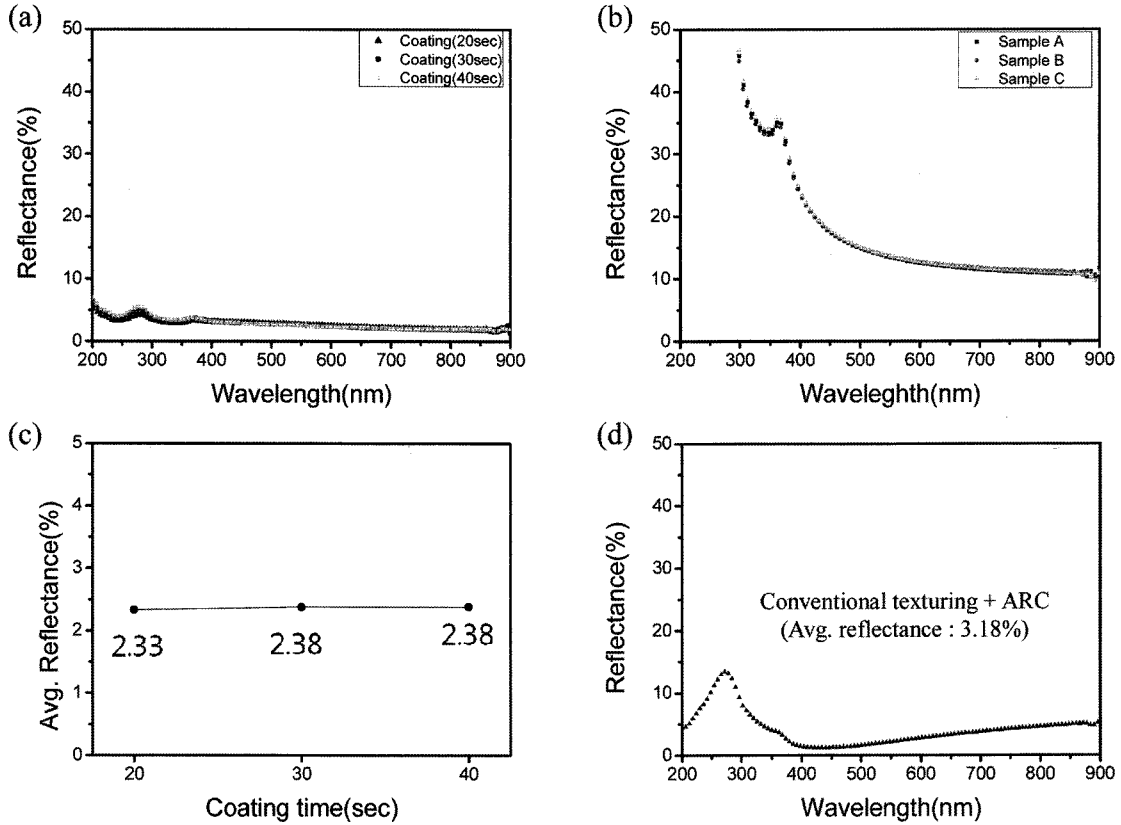


Fig. 5. Reflectance of (a) nano-textured wafers by 2-step texturing (condition A~C), (b) textured wafers, (c) and average reflectance of etched wafer by 2-step texturing, (d) anti-reflection coated wafer.

4는 조건 A-C의 웨이퍼 표면 미세구조 사진이며, coating 시간이 길어질수록 피라미드 하부에서 형성되는 돌기의 크기가 매우 조금씩 커짐을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 5(c)에서와 같이 각각의 평균반사율은 큰 차이를 보이지 않았다. 각 조건에서의 반사율은 기존의 텍스처링 웨이퍼의 반사율과 비교하여 상당히 낮은 반사율로 2%가 조금 넘는 값을 보이고 있으며, 이는 Fig. 5(a)와 (b)에서 확실히 비교해 볼 수 있다.

조건 D-F의 실험은 이전의 실험에서 coating 시간에 따른 큰 변화를 볼 수 없었으므로 공정시간을 줄이기 위해 20초로 짧게 고정시키고 etching 시간을 20, 30, 40 초로 나누어 시행하였다. Fig. 6의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 피라미드 상에 전체적으로 돌기형태의 거친 표면을 형성하였다. 그러나 이전의 실험과 같이 균일하지 못하고, 피라미드의 상부보다 하부에서 더 큰 돌기형태의 구조를 볼 수 있다. 이는 Ag 이온의 증착 시 피라미드 굴곡에 의해 상부와 하부에서의 균일한 증착이 이루어지지 않아 시각에 불균일 함을 가져 오는 것으로 추정 되어진다.

Fig. 7의 반사율을 보면 식각 시간이 늘어날수록 증가한다. 식각 시간이 늘어나면 나노 구조의 돌기 크기가 커지며 간격도 넓어져 상대적으로 반사율이 높아지는 것

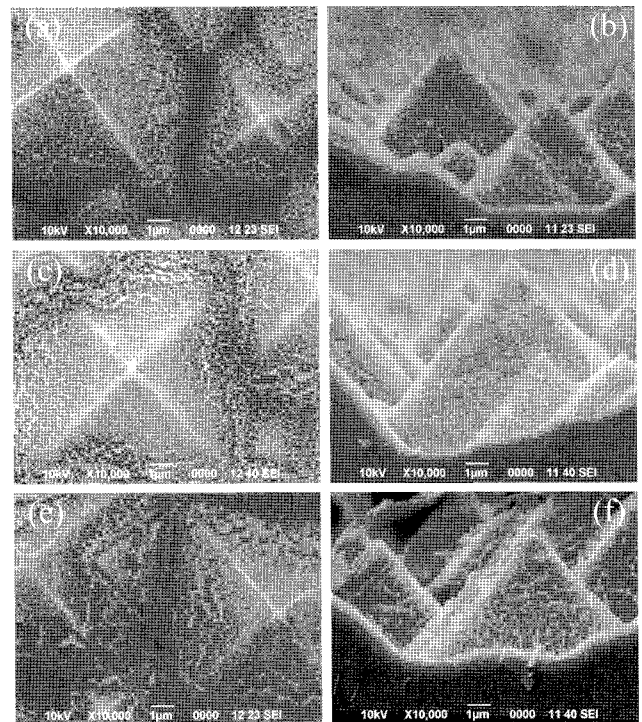


Fig. 6. SEM images of nano-textured wafers by 2-step texturing: (a)-(b) coating 20 sec/etching 20 sec, (c)-(d) coating 20 sec/etching 30 sec, (e)-(f) coating 20 sec/etching 40 sec.

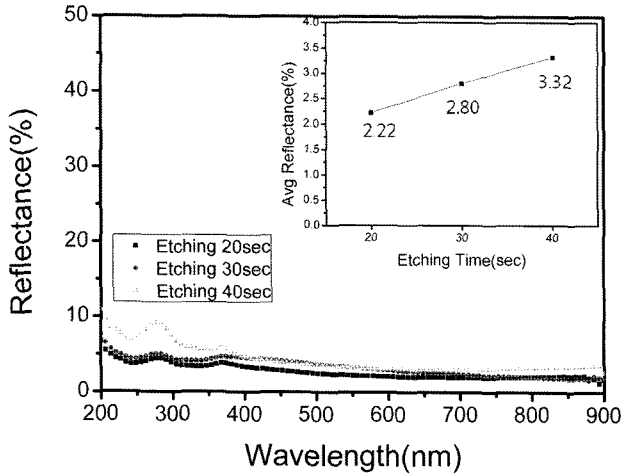


Fig. 7. Reflectance of nano-textured wafers by 2-step texturing (condition D~F). The inset shows average reflectance of nano-textured wafers.

으로 보인다. 그 값은 약 2~3%였다.

2-step texturing을 통해 웨이퍼 표면에 lotus surface structure를 형성함으로써 기존의 10%대의 반사율에서 2~3% 정도의 매우 낮은 표면 반사율을 얻을 수 있었다. 이는 일반적인 텍스처링을 거치고 반사방지막 코팅 한 후의 반사율과 거의 흡사한 값으로 차후 반사방지막 코팅을 포함함으로써 더욱 낮은 반사율을 얻고 그로 인해 태양전지 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대해본다.

4. 결 론

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 줄이기 위한 방법으로 텍스처링 후 2-step texturing을 통해 더 낮은 표면 반사율을 얻고자 하였다. 기존의 텍스처링 만으로는 10% 이하의 반사율을 얻지 못하기

때문에, 텍스처링 후 얻어지는 피라미드 구조에 nano texturing함으로써 나노 사이즈의 lotus surface 구조를 형성시켜 입사된 빛이 이러한 나노 구조물 내에 포획되어 광 흡수를 증가 시키게 되고 표면 반사율은 낮아지게 된다. 텍스처링 후 13.20%를 보이던 반사율이 2-step texturing을 거치면서 2.36%로 현저히 줄어들었으며, 이는 일반적인 텍스처링과 반사방지막 코팅을 거친 웨이퍼의 반사율보다 낮은 결과이다. 이후 반사방지막 코팅까지 거치게 되면 반사율은 0%에 가깝게 접근할 것으로 보이며, 최종 셀 제작 후 태양전지의 효율이 상승 될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] P. Campbell and M.A. Green, "Light trapping properties of pyramidally textured surfaces", *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 243.
- [2] H. Saha, S.K. Datta, K. Mukhopadhyay, S. Banerjee and M.K. Mukherjee, "Influence of Surface Texturization on Light Trapping and Spectral Response of Silicon Solar Cells", *IEEE Trans. Electron Devices.* 39 (1992) 1100.
- [3] C. Chartier, S. Bastide and C. Lévy-Clément, "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂", *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5509.
- [4] L. Maganin, R. Maboudian and C. Carraro, "Gold deposition by galvanic displacement on semiconductor surface: Effect of substrate on adhesion", *J. Phys. Chem.* B106 (2002) 401.
- [5] J.S. Jeon, S. Raghavan, H. G. Parks, J.K. Lowell and I. Ali, "Electrochemical investigation of copper contamination on silicon wafers from HF solutions", *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2870.
- [6] L.A. Porter, Jr., H.C. Choi, A.E. Ribbe and J.M. Buriak, "Controlled electroless deposition of noble metal nanoparticle films on germanium surfaces", *Nano Lett.* 2 (2002) 1067.