



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 3, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.3.301>

다이아몬드 와이어에 의해 절단된 다결정 실리콘 태양전지의 나노텍스처링 및 후속 식각 연구

김명현^a, 송재원^a, 남윤호^a, 김동형^a, 유시영^b, 문환균^b, 유봉영^{a*}, 이정호^{a*}

^a한양대학교 재료화학공학과, ^b일진다이아몬드

Nanotexturing and Post-Etching for Diamond Wire Sawn Multicrystalline Silicon Solar Cell

Myeong-Hyun Kim^a, Jae-Won Song^a, Yoon-Ho Nam^a, Dong-Hyung Kim^a,
Si-Young Yu^b, Hwan-Gyun Moon^b, Bong-Young Yoo^{a*}, Jung-Ho Lee^{a*}

^aDepartment of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea
^bIljin Diamond Co., Ltd., 157, Daegum-ro, Daeso-myeon, Eumseong 27659, Korea

(Received May 16, 2016 ; revised June 7, 2016 ; accepted June 16, 2016)

Abstract

The effects of nanotexturing and post-etching on the reflection and quantum efficiency properties of diamond wire sawn (DWS) multicrystalline silicon (mc-Si) solar cell have been investigated. The chemical solutions, which are acidic etching solution (HF-HNO₃), metal assisted chemical etching (MAC etch) solutions (AgNO₃-HF-DI, HF-H₂O₂-DI) and post-etching solution (diluted KOH at 80°C), were used for micro- and nano-texturing at the surface of diamond wire sawn (DWS) mc-Si wafer. Experiments were performed with various post-etching time conditions in order to determine the optimized etching condition for solar cell. The reflectance of mc-Si wafer texturing with acidic etching solution showed a very high reflectance value of about 30% (w/o anti-reflection coating), which indicates the insufficient light absorption for solar cell. The formation of nano-texture on the surface of mc-Si contributed to the enhancement of light absorption. Also, post-etching time condition of 240 s was found adequate to the nano-texturing of mc-Si due to its high external quantum efficiency of about 30% at short wavelengths and high short circuit current density (J_{sc}) of 35.4 mA/cm².

Keywords : Diamond wire sawn multicrystalline silicon, Solar cell, Nanotexturing, Post-etching

1. 서 론

결정질 실리콘 태양전지는 세계 태양광 시장의 90%를 점유하고 있으며, 태양광 발전 용량 또한 지속적인 성장이 예상되고 있다. 이러한 전망에 맞춰 태양전지의 원활한 보급화를 위해서는 저가화 및 고효율화가 필수적이다.

결정질 실리콘 태양전지는 고순도 실리콘 웨이퍼를 기반으로 제조되는데, 생산 단가 중 웨이퍼가 차지하는 부분이 35%이다[1]. 실리콘 잉곳을 얇은 웨이퍼로 절단하기 위한 기존 슬러리 와이어 절단 (Slurry wire sawn, SWS) 방식은 절단 손실로 인한 폴리실리콘 사용 효율 저하, 슬러리 재사용의 어려움 및 연마재(SiC)에 의한 와이어 내구성 저하 문제 등으로 가격 절감에 어려움이 있다. 이를 개선하기 위한 기술로 다이아몬드 와이어 절단(Diamond wire sawn, DWS) 방식이 새로 연구되고 있는데, 다음과 같은 장점이 있어 가격절감에 유리하다; i) 슬러리 방식에 사용했던 와이어 코어의 지름보다 작

*Corresponding Author : Jung-Ho Lee, Bong-Young Yoo
Department of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University
Tel : +82-31-400-5278 ; Fax : +82-31-419-7203
E-mail : jungho@hanyang.ac.kr, byyoo@hanyang.ac.kr

은 와이어 코어를 사용할 수 있어 실리콘 절단 손실을 개선할 수 있고, ii) 슬러리를 대체하여 물을 사용하기 때문에 환경 비용 및 냉각수 비용을 절감할 수 있으며, iii) 와이어의 마모를 줄여 내구성 개선 및 와이어의 재사용이 가능하다. DWS 방식은 가격 절감 및 기존 200 μm 보다 얇은 두께의 웨이퍼 생산이 가능해 기존 슬러리 와이어 방식을 대부분 대체할 것으로 예상되고 있다. 현재 다이아몬드 와이어 절삭 방식은 단결정 실리콘(sc-Si) 웨이퍼링에 일부 적용되어 상업화되고 있다[2,3].

기존의 SWS 방식으로 생산한 다결정 실리콘(mc-Si) 웨이퍼에 등방성 식각 특성이 있는 산 용액으로 텍스처링 공정 시 웨이퍼 표면의 랜덤한 결함에 의해 비등방성 식각 현상이 일어나 광흡수율을 향상시킬 수 있는 텍스처를 형성할 수 있다. 하지만, DWS mc-Si 웨이퍼는 상대적으로 표면이 반듯하고 와이어 이동방향에 평행한 결함 형성(Saw mark) 및 비정질 실리콘(a-Si) 층 형성 때문에 동일한 산 용액 텍스처링 공정 시 빛 흡수에 효과적인 텍스처를 형성할 수 없는 문제가 있다. 광흡수율의 감소는 태양전지 전환효율 감소로 이어져 상업화에 큰 걸림돌이 되고 있어, DWS mc-Si 웨이퍼에 광 흡수율을 효과적으로 개선할 수 있는 텍스처 형성 기술이 필요하다[4-8].

최근에는 Metal-assisted chemical etching (MAC Etch)을 이용한 랜덤 나노텍스처 형성 기술이 많은 관심을 받고 있다. 용액 기반 공정으로 저비용이면서도 웨이퍼 크기의 공정 및 대량 생산이 가능하며, 적은 양의 실리콘 소모 및 넓은 파장대에서 광흡수율을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 하지만, 나노텍스처 형성 시 비표면적이 기하급수적으로 증가해 표면에서 소수캐리어의 재결합이 크게 증가하는 문제가 있었고, 후속 식각(Post-etching) 공정을 통하여 이를 개선하는 연구도 진행 되었다[9,10].

DWS mc-Si 웨이퍼에 MAC Etch를 적용한 나노구조체 형성 및 후속 식각에 대한 연구를 통해 태양전지의 광흡수율 및 효율을 상승시킨 논문들이 보고 되고 있으나, 아직 많은 연구가 진행되지 않았다[11]. 또한, 선행 연구들은 최적화된 텍스처가 적용된 태양전지의 특성에 대해서만 다루고 있어, DWS mc-Si 태양전지의 후속 식각에 따른 광학적, 전기적 특성 변화에 대한 체계적인 연구가 부족한 상황이다.

본 연구에서는 DWS mc-Si 웨이퍼에 나노텍스처를 형성하고 후속 식각에 따른 광흡수율 및 양자효율 변화 분석을 통해 태양전지에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 화학 습식 식각법을 이용한 표면 텍스처링

본 실험에서는 SWS와 DWS 방식을 사용한 붕소(B) 도핑된(0.5 - 3.0 Ωcm) mc-Si 웨이퍼(두께 200 μm)를 사용하였고, 마이크로, 나노 텍스처링 및 후속 식각 공정의 영향을 분석하기 위해 그림 1과 같이 샘플군을 나누었다. 산 용액(HF-HNO₃-DI, 3:6:10)과 절단 방식(SWS, DWS)에 따른 웨이퍼 표면의 식각 영향을 비교분석하기 위해 각 웨이퍼를 산 용액에 담가 30초동안 텍스처링을 하였다. 산 용액 공정 이후에 나노텍스처를 형성시키기 위해 DWS mc-Si 웨이퍼를 MAC Etch 용액(AgNO₃-HF-DI, HF-H₂O₂-DI)에 각각 1초, 5분동안 진행하였다. 또한, 표면적 및 표면 결함을 제거하기 위해 후속 식각(Post-etching)을 120, 180, 240, 300초동안 진행하였다. 모든 텍스처링 공정 이후 표면 및 텍스처 구조의 변화를 확인하기 위해 Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4800)을 사용하였으며, 텍스처된 웨이퍼의 표면 반사도 측정을 위해 UV-Vis/NIR spectrophotometer (Lambda 750, Perkin Elmer)을 사용하였다.

2.2. 결정질 실리콘 태양전지 제작

모든 텍스처링 공정 이후 태양전지 제작 공정을 진행하였다. 에미터(n⁺) 형성을 위해 Furnace에서 POCl₃ 소스 증착 및 825°C에서 10분동안 확산공정을 진행하였고, 후속 식각 시간에 따른 도핑된 나노텍스처의 면저항 측정을 위해 4-Point probe system (CTM-SR1000N, Advanced Instrument Technology) 장비를 사용하여 면저항 70-90 Ω/\square 를 확인하였다. 이후, 반사방지막 증착을 위해 Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD, Oxford Plasmalab 800Plus) 장비를 사용하였으며, 250°C에서 15분간 공정을 진행하여 SiN_x:H 박막 90 nm를 증착하였다. 스크린 프린터를 이용해 Ag 페이스트(전면)와 Al

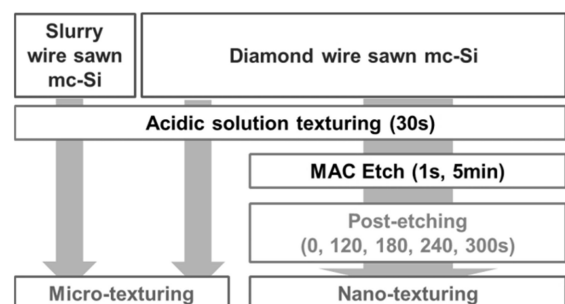


Fig. 1. Experimental flow chart.

페이스트(후면)를 인쇄한 후, Rapid thermal process (RTP)를 이용하여 760°C에서 1초동안 소성공정을 진행하여 금속전극을 형성하였다. 태양전지의 양자 효율 측정을 위해 Incident photon to current conversion efficiency (IPCE, PV measurement) 장비를 사용하였으며, 150W Xe arc lamp를 광원으로 350-1100 nm 파장 대 범위에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 산 용액(HF-HNO₃)을 이용한 SWS, DWS mc-Si 표면 식각 특성

그림 2는 SWS mc-Si와 DWS mc-Si 웨이퍼를 산 용액 처리를 통한 텍스처 공정을 했을 때 공정 전과 후의 웨이퍼 표면 SEM 이미지와 표면 반사도를 나타낸다. 그림 2(a)에서 SWS mc-Si 웨이퍼(as-cut)의 표면은 마이크로 크기의 균열이 랜덤하게 분포하며 표면이 거친 것을 확인할 수 있고, DWS mc-Si 웨이퍼(as-cut)의 표면은 와이어 방향에 평행한 방향으로 saw mark가 직선형으로 형성되어 있으며, 실리콘이 떨어져나간 pits 또한 와이어 방향에 평행하게 형성되어 있으나 표면 전체적으로 거칠기가 작은 것을 확인할 수 있다. 각 웨이퍼의 표면 반사도 그래프는 그림 2(b)에 나타나 있으며, 웨이퍼의 광흡수율(광흡수율 = 100 - 반사도) 비교를 위해 파장에 따른 반사도의 평균 값인 평균 반사도(R_a)를 산출했다[12]. SWS mc-Si 웨이퍼(as-cut)의 표면 평균 반사도(R_a)는 31.8%이고, DWS mc-Si 웨이퍼(as-cut)의 R_a는 47.8%로, DWS mc-Si 웨이퍼가 상대적으로 표면 거칠기가 작고 절단 시 형성된 구조가 작아 빛의 반사도가 높게 나타났다.

산 용액 텍스처링 후 SWS mc-Si 웨이퍼의 표면은 폭 2.5-3.5 μm, 깊이 1.5-2.5 μm의 움푹 패인 모양의 비등방성 텍스처가 웨이퍼 전체에 랜덤하고 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있으며, 이렇게 형성된 텍

스처에 의해 광 산란 효과의 증가로 R_a가 27.99%로 감소하였다. 산 용액 처리된 DWS mc-Si 웨이퍼의 경우 형성된 텍스처의 크기가 폭 1.0-2.0 μm, 깊이 0.1-0.2 μm 정도로 등방성 식각이 주로 일어난 곳이 웨이퍼의 대부분을 차지했으며, R_a가 37.41%로 감소하긴 했으나 태양전지에 적용하기에는 여전히 광흡수율이 낮았다.

이러한 광흡수율의 차이는 형성된 텍스처의 비등방성 정도와 균일성이 주요 요인으로, DWS mc-Si 웨이퍼에 기존 산 용액을 적용하는 공정은 비등방성 텍스처를 균일하게 형성하기 어려워 효과적인 광 산란 효과를 얻기에 부족하다고 판단된다.

3.2. MAC Etch 용액(AgNO₃-HF-DI, HF-H₂O₂-DI) 및 후속 식각 용액(diluted KOH)을 이용한 DWS mc-Si 표면 식각 특성

MAC Etch 방법은 전해질 내에 용해되어 있는 Pt, Ag등의 귀금속 이온을 갈바닉 치환 반응(Galvanic displacement reaction)을 이용해 실리콘 표면에 나노 크기로 핵 형성(nucleation) 및 성장(growth)시킨 뒤, 형성된 귀금속을 촉매로 이용해 비등방성 식각을 한다. 이렇게 형성된 비등방성 구조의 나노텍스처는 넓은 파장대에서 광흡수율을 낮출 수 있다.

그림 3(a)는 MAC Etch 용액을 이용한 DWS mc-Si 웨이퍼 표면의 나노텍스처 형성과 후속 식각 용액을 이용한 나노텍스처 변화를 보여주는 SEM 이미지를 나타내며, 그림 3(b)은 후속 식각 처리 시간에 따른 표면 반사도 그래프를 나타낸다. MAC etch 공정만 진행하였을 경우(0초) 약 30-50 nm 크기의 나노 홀들이 500-600 nm 깊이로 DWS mc-Si 웨이퍼 전체에 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있으며, R_a는 3.99%로 산 용액 텍스처된 SWS mc-Si의 R_a 27.99% 값보다 약 24% 정도 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 광흡수율의 증가는 종횡비가 큰 나노 구조체가 웨이퍼 전체에 균일하게 형성

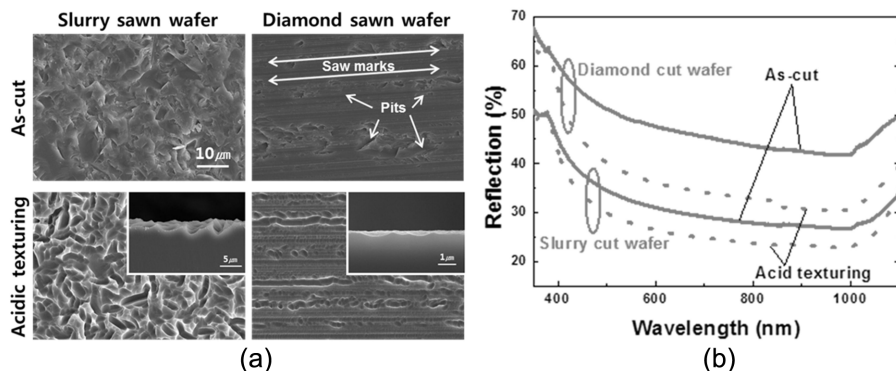


Fig. 2. Surface morphology (a) and reflection (b) of SWS, DWS mc-Si wafer for acidic texturing.

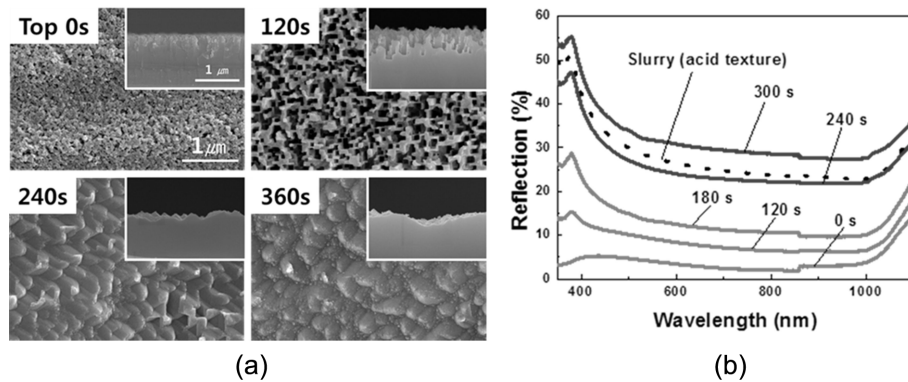


Fig. 3. Surface morphology (a) and reflection (b) of mc-Si wafer as function of post-etching time.

되어 빛의 산란을 증가시켰기 때문이다. 하지만, 이렇게 형성된 나노 구조체의 비표면적은 평판 대비 수십에서 수백 배 증가하기 때문에 태양전지 제작 시 표면 결함 및 도핑에 의한 전기적 손실 또한 동일하게 증가하는 문제가 있다.

표면적을 최소화하면서도 효과적으로 광흡수율을 개선하기 위해 후속 식각(post-etching) 공정을 120-300초 동안 진행하여 나노텍스처의 비등방성과 표면 반사도의 변화를 분석하였다. 후속 식각이 진행됨에 따라 KOH 용액의 비등방성 식각 특성에 의해 나노홀의 크기가 85 - 125 nm 정도로 점차 넓어지고, 네모 모양으로 변하며(120초), 나노 홀 구조가 모두 식각된 이후에는 폭 450 nm, 높이 150 nm의 나노구조체가 형성된다(240초). 식각이 더 진행되면 나노구조체의 높이가 100 nm로 감소하고 표면 거칠기가 증가한다(300초). 표면 반사도는 식각 정도에 따라 나노구조체의 비등방성이 점차 감소하여 R_a 값이 8.82% (120초), 13.66% (180초), 26.03% (240초), 32.43% (300초)로 증가하며 광흡수율이 점점 감소한다.

후속 식각에 따른 나노구조체와 광흡수율 변화를 태양전지의 조건에 맞추어 비교하기 위해서는 도핑 공정과 반사방지막(SiN_x)을 증착하는 공정이 필요하다. 나노구조체가 형성된 DWS mc-Si 웨이퍼(w/ SiN_x)의 파장에 따른 표면 반사도 그래프는 그림 4와 같으며, R_a 값은 3.91% (120초), 3.90% (180초), 7.35% (240초), 14.49% (300초)이다. 나노구조체가 적용된 DWS mc-Si 웨이퍼의 후속 식각 0-240초 조건에서 기존 산 용액이 적용된 SWS mc-Si 웨이퍼(w/ SiN_x)의 R_a 8.96% 보다 광흡수율이 더 개선되었다.

3.3. 후속 식각에 따른 태양전지의 양자효율 특성

나노구조체에 의해 개선된 광흡수율이 태양전지의 전류 개선에 어떠한 영향을 주었는지 분석하기 위해서는 광자가 캐리어로 전환된 효율, 즉, 양

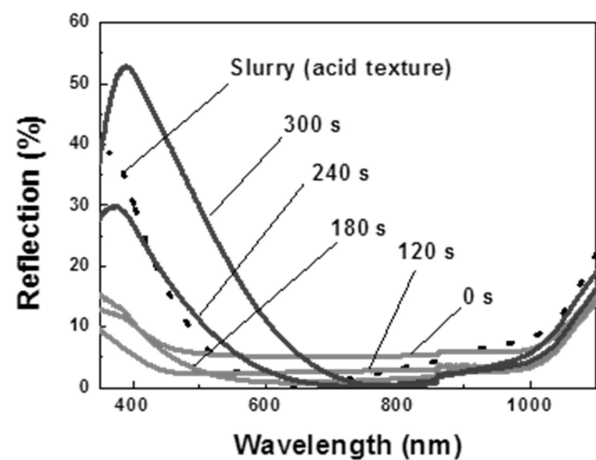


Fig. 4. Reflection (w/ SiN_x) of mc-Si wafer as function of post-etching time.

자효율(EQE)과 단락 회로 전류 밀도(J_{sc} , Short circuit current density)에 대해 분석할 필요성이 있다. 아래의 식은 단락 회로 전류 밀도와 양자효율간 상관관계를 나타내는 식으로, 텍스처에 따른 양자효율 변화는 태양전지의 전류에 영향을 준다.

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_{mix}}^{\lambda_{max}} \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda$$

q: the elementary charge

λ : the wavelength

h: Planck's constant

c: speed of light

$S(\lambda)$: weighted sun spectrum

(AM 1.5 spectral irradiance)

그림 5(a)는 나노구조체가 적용된 DWS mc-Si태양전지의 후속 식각 시간에 따른 EQE 그래프이다. 에너지가 큰 단파장대(350 - 600 nm)의 광자는 실리콘의 표면에서 주로 흡수가 일어나 캐리어를 생성하

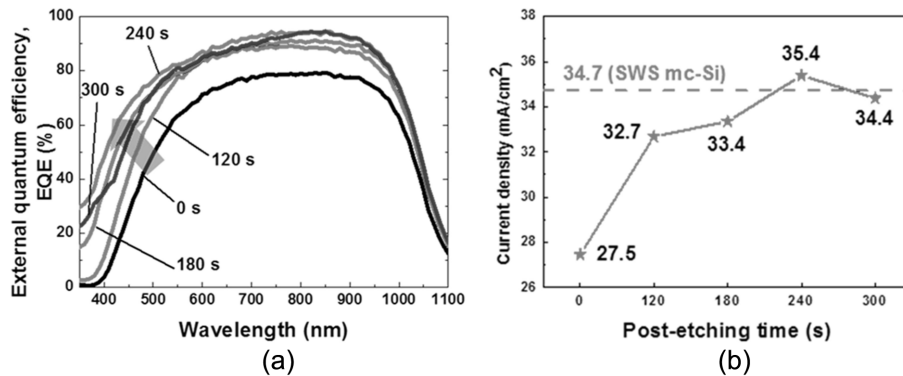


Fig. 5. External quantum efficiency (a) and current density (b) as function of post-etching time.

기 때문에 나노구조체의 비표면적과 표면 결함에 의한 표면 재결합(Surface recombination)이 단파장대의 EQE에 직접적으로 영향을 준다[9]. 후속 식각 시간에 따른 EQE변화를 350 nm 파장을 기준으로 보면 1.0% (0초), 2.5% (120초), 14.8% (180초), 29.5% (240초)으로 240초의 후속 식각 시 가장 개선된 EQE 값을 보였다. 후속 식각을 240초까지 진행하는 경우, 나노구조체의 비표면적 및 비등방성의 감소에 따른 광흡수율의 감소보다 소수 캐리어의 표면 재결합(Surface recombination)을 개선한 것이 더 크게 영향을 주었다고 볼 수 있다. 그러나, 300초 후속 식각 시 EQE가 22.4%로 낮아졌는데, 이는 그림 4에서 300초 후속 식각 시 단 파장 대 (350 - 700 nm)에서의 표면 반사도(w/ SiN_x)가 상승한 것에 기인한 것으로 볼 수 있다.

그림 5(b)는 측정된 J_{sc} 값과 산 용액 텍스처가 적용된 SWS mc-Si태양전지의 J_{sc} 값을 비교하는 그래프이다. 후속 식각이 진행됨에 따라 비표면적 감소로 인한 양자효율 상승으로 EQE가 가장 개선되었던 후속 식각 240초일 때 J_{sc} 35.4 mA/cm²로 가장 높게 나타났으며, 과도한 후속 식각(300초)시 광흡수율 감소로 인한 양자효율 감소로 J_{sc} 34.4 mA/cm²으로 감소되었다. 나노구조체를 적용한 DWS mc-Si 태양전지의 후속 식각 최적화를 통해 산 용액을 이용한 SWS mc-Si 태양전지의 J_{sc} 34.7 mA/cm² 보다 0.7 mA/cm² 상승한 J_{sc} 35.4 mA/cm²의 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 논문에서는 DWS mc-Si 태양전지에 적용하기 위한 나노구조체를 MAC Etch 방법과 후속 식각 방법을 통하여 후속 식각 시간에 따라 표면 및 광학-전기적 특성을 분석하였으며, 분석된 결과를 바탕으로 최적화된 DWS mc-Si 태양전지를 제작하였다. 최적화된 후속 식각 시간은 240 초인 경우로 나타났으

며 이 때의 평균 표면 반사도(w/ SiN_x)는 7.35%, EQE는 29.5% (350 nm 기준), J_{sc}는 35.4 mA/cm²이었다. 기존 산 용액을 사용한 SWS mc-Si 태양전지의 J_{sc} 34.7 mA/cm² 보다 0.7 mA/cm² 상승한 결과를 얻었다.

Acknowledgements

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20153030012190)입니다.

References

- [1] ITRPV 2016, International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): Results 2015, Seventh Edition (2016) 2-19.
- [2] A. Bidiville, et al., Diamond Wire-Sawn Silicon Wafers from the Lab to the Cell Production, Proceedings of 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany (2009) 1297-1302.
- [3] N. Watanabe, et al., Characterization of Polycrystalline Silicon Wafers for Solar Cells Sliced with Novel Fixed-Abrasive Wire, Prog. Photovolt: Res. Appl. 18 (2010) 485-490.
- [4] N. Kawasegi, et al., Etch Stop of Silicon Surface Induced by Tribo-Nanolithography, Nanotechnology 16 (2005) 1411-1414.
- [5] M. Lippold, et al., Texturing of SiC-Slurry and Diamond Wire Sawn Silicon Wafers by HF-HNO₃-H₂SO₄ Mixtures, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 127 (2014) 104-110.
- [6] B. Meinel, et al., Comparison of Diamond Wire Cut and Silicon Carbide Slurry Processed Silicon Wafer Surfaces after Acidic Texturisation, Mater. Sci. Semicond. Process., 26 (2014) 93-100.

- [7] W. Chen, et al., On the Nature and Removal of Saw Marks on Diamond Wire Sawn Multicrystalline Silicon Wafers, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 27 (2014) 220-227.
- [8] K. Chen, et al., Novel Texturing Process for Diamond-Wire-Sawn Single-Crystalline Silicon Solar Cell, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 133 (2015) 148-155.
- [9] J. Oh., et al., An 18.2%-Efficient Black-Silicon Solar Cell Achieved through Control of Carrier Recombination in Nanostructures, *Nat. Nanotechnol.*, 7 (2012) 743-748.
- [10] X. Ye, 18.45%-Efficient Multi-Crystalline Silicon Solar Cells with Novel Nanoscale Pseudo-Pyramid Texture, *Adv. Funct. Mater.*, 24 (2014) 6708-6716.
- [11] A. Kumagai, Texturization Using Metal Catalyst Wet Chemical Etching for Multicrystalline Diamond Wire Sawn Wafer, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 133 (2015) 216-222.
- [12] J. Zhao, Martin A. Green, Optimized Antireflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells, *IEEE Tran, IEEE Trans. Electron Dev.*, 38 (1991) 1925-1934.