Texturing of Multi-crystalline Silicon Using Isotropic Etching Solution

Jung-Hyun Eum^{*,**}, Kwan-Young Choi^{*}, Sahn Nahm^{**}, and Kyoong Choi^{*†}

^{*}KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

^{**}Department of Material Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received September 8, 2009; Accepted September 28, 2009)

등방성 에칭용액을 이용한 다결정 실리콘의 표면조직화

음정현^{*,**} · 최관영^{*} · 남 산^{**} · 최 균^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원

^{**}고려대학교 재료공학부

(2009년 9월 8일 접수 ; 2009년 9월 28일 승인)

ABSTRACT

Surface Texturing is very important process for high cell efficiency in crystalline silicon solar cell. Anisotropic texturing with an alkali etchant was known not to be able to produce uniform surface morphology in multi-crystalline silicon (mc-Si), because of its different etching rate with random crystal orientation. In order to reduce surface reflectance of mc-Si wafer, the general etching tendency was studied with HF/HNO₃/De-ionized Water acidic solution. And the surface structures of textured mc-Si in various HF/HNO₃ ratios were compared. The surface morphology and reflectance of textured silicon wafers were measured by FE-SEM and UV-visible spectrophotometer, respectively. We obtained average reflectance of 16~19% for wavelength between 400 nm and 900 nm depending on different etching conditions.

Key words : Isotropic texturing, Alkali solution, Multi-crystalline silicon, Reflectance

1. 서 론

결정질 실리콘 태양전지에서 높은 광변환 효율을 확보하기 위하여 표면조직화 공정은 필수적이다. 실리콘은 굴절률이 약 3.8로서 웨이퍼 자체 반사율은 약 30% 이상의 높은 값을 갖는다. 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실을 줄이기 위해서 일반적으로 표면조직화와 반사 방지막 증착이 이루어진다. 표면조직화란 일반적으로 웨이퍼 표면의 형상을 피라미드와 같은 광 포획(light trapping)에 유리한 형태로 만들어 태양광이 입사하였을 때 굴절된 빛이 표면에서 바로 반사되어 나가는 것을 방지하고 빛의 2차 흡수를 유도하여 표면반사율을 감소시키기 위한 공정이다. 표면조직화 공정은 크게 건식법과 습식법으로 나뉘어지며, 산 또는 염기 용액을 이용하는 습식법은 높은 시간 대비 처리량과 저렴한 비용으로 솔라셀 대량 생산 공정에서 주로 사용된다.^{1,2)}

일반적으로 습식법으로 단결정 실리콘 웨이퍼를 표면조직화할 때는 KOH, NaOH, Tetramethyl ammonium

hydroxide(TMAH)와 같은 염기성 용액을 사용한다. 이러한 식각 용액 내에서는 수산화 이온(OH⁻)과 실리콘의 화학 반응을 통하여 식각이 이루어지는데 결정 방향에 따라 식각 속도가 다르다는 특징이 있다. 따라서 단결정 실리콘 태양전지의 표면에 피라미드 구조가 형성되며 이에 따라 표면 반사율이 감소된다. 일반적으로 (100) 면에서의 식각 속도가 가장 빠르며, (111) 면에서는 1/100배 정도로 그 속도가 감소하는데 이로 인하여 피라미드 구조가 만들어진다. 이방성 식각시 염기성 용액의 농도와 IPA 등의 함량에 따라 표면조직화 후 피라미드의 크기 및 균일성 등이 달라지게 된다.^{3,4)} 이러한 방법으로 단결정 웨이퍼의 반사율을 약 10%까지 줄이는 것이 가능한 것으로 알려져 있다.⁵⁾

한편, 다결정 실리콘의 경우에는 염기성 용액으로 표면조직화할 경우 결정립마다 결정 방향이 다르므로 식각 속도의 차이로 인해 표면 형상이 불균일하게 되므로 효과적으로 표면 반사율을 감소시키기 어렵다. 따라서 다결정 실리콘 웨이퍼는 결정 방향과 상관없이 균일한 식각 속도를 갖는 등방성 식각 용액인 HF/HNO₃의 혼합 용액을 사용한다. 본 연구에서는 다결정 실리콘의 등방성 표면조직화의 일반적인 특징을 관찰함과 동시에 불산과 질산의

[†]Corresponding author : Kyoong Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82--31-645-1456 Fax : +82-31-645-1493

Table 1. Chemical Compositions of Etchants Used and the Typical Conditions

Solution	Composition	Time	Temperature
Alkali	2wt% NaOH, 10vol% IPA	20min	80 °C
A	4M HF : 7M HNO ₃ : DIW	Few minute	RT
B	7M HF : 4M HNO ₃ : DIW	intermediate	RT
C	14M HF : 2M HNO ₃ : DIW	Few second	RT

농도와 비율에 따른 표면 형상과 반사율의 변화를 살펴 보았다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 다결정 실리콘 웨이퍼는 두께가 200 μm , 비저항(ρ) 1~3 Ωcm 의 p-type이며 면적은 2 cm $\times$ 2 cm으로 절단하여 사용하였다. 다결정 실리콘의 이방성 에칭의 특징을 알아보기 위해 염기성 용액에서 80°C, 10 분 동안 표면조직화 실험을 하였다. 식각 용액으로는 불산(49%, J.T. Baker)과 질산(60%, Samchun Chem.)을 탈이온수(DIW, de-ionized water)에 희석한 혼합 용액이 사용되었으며 불산과 질산의 몰비에 따라 세 가지 용액을 이용하여 식각 결과를 비교하였다. 실험에 사용된 각 조건을 Table 1에 요약하였다. B와 C의 산을 이용한 표면 조직화의 경우, 식각 깊이가 큰 편이므로 별도의 표면 결함제거(SDR, surface damage removal) 과정 없이 표면조직화 실험을 진행하였다. 또한 각 조건에서 식각 속도에 따라 반응 시간을 최적으로 조절하였다.

표면조직화 후 탈이온수로 세정하고 질소가스로 수분을 제거하여 시편을 건조시킨 후 FE-SEM(JEOL, JSM-Spectro-6701F)과 UV-visible Spectrophotometer(Varian, Cary 100 Conc)를 이용하여 표면 형상 및 반사율을 각각 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다결정 실리콘의 등방성 식각의 특징

먼저 식각 용액에 따른 단결정 및 다결정 웨이퍼 표면 형상의 차이를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 산용액에 반응시키지 않은(as-cut) 웨이퍼의 표면 사진으로 단결정과 다결정의 종류에 상관없이 유사한 표면 조직을 보인다. 하지만 염기성 용액을 이용한 이방성 식각에서는 결정방향에 따라 식각 속도의 차이로 인하여, Fig. 2(c)의 단결정 실리콘 웨이퍼에서는 균일한 피라미드 형상을 보이

Fig. 1. Schematic experimental procedure for texturing. **Fig. 2.** SEM images of difference surface morphologies of (a) as-cut surface, (b) alkali etched mc-Si surface, (c) alkali etched sc-Si surface, and (d) acid etched mc-Si surface.

지만, 다결정 웨이퍼에서는 결정립마다 식각 형상이 달라지는 것을 알 수 있다(Fig. 2(b)). 한편, 산 용액을 이용한 등방성 식각의 경우에는 결정 방향에 무관하게 균일한 물결 무늬가 나타나는 것을 확인할 수 있다(Fig. 2(d)).

불산/질산 혼합용액을 사용할 경우 웨이퍼 종류에 상관없이 동일한 외형을 나타나는 것은 산과 실리콘과의 등방성 식각 특성 때문이다. 일반적으로 산 용액을 이용한 실리콘의 식각은 다음과 같은 과정으로 진행된다.

질산은 NO_3^- 이온이 실리콘과 반응하여 산화막을 형성하는 역할을 하며, 불산은 질산과의 반응을 통해 생성된 산화막을 제거하는 역할을 한다. 탈이온수는 산을 희석시켜 반응 속도를 줄여주게 된다.¹⁾ 염기성 용액에서 수산화이온이 결정 방향에 따라 화학 반응속도가 변하는 반면,

Fig. 3. SEM images of etched surfaces in the solution A for (a) 20 sec, (b) 30 sec, (c) 60 sec, and (d) 120 sec.

Fig. 4. Reflectance of etched wafers with different etch time in the solution C.

산성 용액에서의 화학 반응은 결정 방향에 무관하다. 입계 등 낮은 활성화 에너지를 갖는 결정 결함에서 반응이 시작되며, 그 주위로 반응이 확산되며 물결 무늬를 나타낸다.⁶⁾

Fig. 3는 4M HF, 7M HNO₃ 조건에서 식각 시간에 따른 등방성 식각의 표면 변화를 보여준다. 반응 초기에는 가느다란 물결의 형태로 무질서하게 표면 식각이 이루어지며(Fig. 3(a)), 반응이 진행될수록 물결 무늬의 폭과 길이가 커지는 경향을 보였다(Fig. 3(b,c)). 반응 시간이 일정 시간 이상 지나게 되면 표면 형상은 물결 무늬에서 타원형으로 변화하였다(Fig. 3(d)). 식각 시간에 따른 반사율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 식각 시간에 따라 반사율이 감소하는 경향을 보이다 일정 시간이 지나게 되면 반사율이 증가하였는데 이는 반응이 진행됨에 따라 웨이퍼 표면이 과식각되어 평평한 형태가 되며 이러한 표면에서는 제 2반사가 이루어지는 빈도가 감소하여 전체적

Fig. 5. SEM Images of mc-Si surface after texturing for 1min in (a) solution A, (b) solution B, and (c) solution C.

Fig. 6. Typical reflectance curves of etched wafers in each solution.

으로 반사율이 증가한 것으로 생각된다. 그러므로 각 에칭 용액 조건에서 적절한 식각 시간을 결정하는 것이 중요하다.

3.2. HF/HNO₃ 비율에 따른 표면조직화 효과

산의 비율에 따른 표면조직화 효과를 알아보기 위하여 A, B, C의 세 가지 에칭액에 대하여 표면조직화 실험 후 결과를 비교하였다. 산 용액에서 불산의 비율이 증가할수록 웨이퍼 표면에 미세기공(micro-porous)을 갖는 표면이 나타났는데 이러한 형태는 반사율은 감소하게 하지만 직렬저항이 증가하게 되므로 NaOH solution에 수 초 간 반응시켜 제거되었다.⁷⁾ 각 조건에서 같은 시간 동안 식각용액에서 반응시킨 후의 실리콘 웨이퍼의 표면 형상은 Fig. 5와 같다. 질산의 비율이 가장 큰 조건에서 물결 형상의 길이와 폭이 가장 큼을 알 수 있다(Fig. 5(a)). 이를 통하여 질산 비율이 클수록 식각 속도가 빠르다는 것을 확인

Table 2. Averaged Reflectance of Different Etching Solutions for Wavelength Between 400 and 900 nm

Solution	A	B	C
Averaged R	16.93%	19.97%	19.23%

할 수 있었다. 이는 질산과 실리콘 간의 산화 반응이 우선적으로 빠르게 진행되어야 불산과의 두 번째 반응이 일어날 수 있기 때문인 것으로 보인다. 따라서 질산에 의해 산화막이 형성되는 속도가 전체 식각 속도를 결정하는 지배 요소가 됨을 알 수 있다. 웨이퍼와 산과의 반응 시간이 길어질수록 결정 결함에 영향을 주어 웨이퍼의 손상이 발생할 수 있으므로 적절한 시간 동안 표면조직화하는 것이 중요하다. 식각 속도가 가장 빠른 solution A에서는 짧은 시간 내에 목표하는 반사율을 얻을 수 있으므로 가장 효과적이라고 생각된다.

식각 용액에 따라 2분 이내에 최소 반사율을 나타내는데 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 가시광선 영역(400~900 nm)에서 각 시편의 평균 반사율은 Table 2와 같았다. 용액 A에서 가장 낮은 반사율을 얻을 수 있었는데 이는 표면조직화 이전 반사율의 절반 정도에 불과한 값이다.

4. 결 론

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 광학적 손실 감소를 위하여 이방성 및 등방성 표면조직화의 일반적인 특징과 등방성 식각에서 산의 비율에 따른 표면조직화 효과에 대하여 알아보았다. 표면조직화 시 식각 시간에 따라 반사율이 감소하는 경향을 보이지만 일정한 시간을 초과할 경우 반대로 반사율이 증가하는 결과를 보였다. 다결정 실리콘 웨이퍼의 에칭 속도는 질산의 비율이 증가할수록 증가하는 경향을 보였고 불산의 양에 따라 감소

하는 경향을 나타내었다. 각 조건에 대하여 얻어진 평균 반사율은 최소 16%에서 20%까지로 표면조직화 전에 비해 약 50% 전후의 감소를 나타내었다.

현재, 추가적인 질화 실리콘 반사 방지막과의 최적화를 통하여 태양전지의 광학적 손실을 크게 줄일 수 있으며 이에 대한 연구를 진행 중이다.

REFERENCES

1. W. Lang, "Silicon Microstructuring Technology," *Mater. Sci. Eng. R*, **17** 1-55 (1996).
2. G. T. A. Kovacs, N. I. Maluf, and K. E. Petersen, "Bulk Micromachining of Silicon," *Proc. of the IEEE*, **86** 1536-51 (1998).
3. E. Vazsonyi, K. D. Clercq, R. Einhaus, E. V. Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, and J. Nijs, "Improved Anisotropic Etching Process for Industrial Texturing of Silicon Solar Cells," *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **57** 179-88 (1999).
4. I. Zubeľ and M. Kramkowska, "The Effect of Isopropyl Alcohol on Etching Rate and Toughness of (100) Si Surface Etched in KOH and TMAH Solutions," *Sensors & Actuators A*, **93** 138-47 (2001).
5. U. Gangopadhyay, K. H. Kim, S. K. Dhungel, U. Manna, P. K. Basu, M. Banerjee, H. Saha, and J. Yi, "A Novel Low Cost Texturization Method for Large Area Commercial Mono-crystalline Silicon Solar Cells," *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **90** 3557-67 (2006).
6. Z. Xi, D. Tang, W. Dan, C. Jun, X. Li, and D. Que, "Texturization of Cast Multicrystalline Silicon for Solar Cells," *Semicond. Sci. Tech.*, **19** 485-89 (2004).
7. K. Tsujino, M. Matsumura, and T. Nishimoto, "Texturization of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells By Chemical Treatment Using Metallic Catalyst," *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **90** 100-10 (2006).