

결정질 실리콘 태양전지의 Ag 촉매층을 이용한 나노 텍스처링 공정에 관한 연구

오병진¹, 여인환¹, 김민영¹, 임동건^{1,a}

¹ 충주대학교 전자공학과

The Study of Nano-texturing Process for Crystalline Silicon Solar Cell Using Ag Catalyst Layer

Byoung-Jin Oh¹, In-Hwan Yeo¹, Min-Young Kim¹, and Donggun Lim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Chungju National University, Chungju 380-870, Korea

(Received December 19, 2011; Revised December 24, 2011; Accepted December 24, 2011)

Abstract: In our report a relatively simple process for fast nano-texturing of p-type(100) CZ- silicon surface using silver catalyzed wet chemical etching in aqueous hydrofluoric acid (HF) and hydrogen peroxide solution(H₂O₂) at room temperature. The wafers were saw-damaged by NaOH(6 wt%) at 60°C for 150s. To obtain a nano-structured black surface, a thin layer of silver with thickness of 1 - 10 nm was deposited on the surfaces by evaporation system. After this process the samples were etched in HF : H₂O₂ : H₂O = 1:5:10 at room temperature for 80s - 220s. Due to the local catalytic of the Ag clusters, this treatment results in the nano-scale texturing on the surface. This resulted in average reflectance values less than 9% after the silver on the surface of the wafers were removed.

Keywords: Nano texturing, Ag catalytic texturing, Texturing

1. 서 론

최근 일본의 원전사고 발생으로 인하여 원자력 발전에 대한 불안감이 매우 고조되어 있다. 이에 따라서 원자력 에너지를 대체할 수 있는 신재생에너지의 개발에 대한 중요성이 대두되고 있다. 신재생에너지 중에서 태양전지는 다른 발전 방식과는 달리 대기오염, 소음, 발열 등의 공해가 전혀 없고 고갈의 염려가 없는 무한한 에너지원이다. 이에 따라 태양전지에 대한 투자 및 발전이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 하지만 다른 신재생 에너지원에 비해 높은 발전 단가는 태양광 산업 발전의 걸림돌로 작용하고 있다. 이를 해결하기 위해서는 저가격화, 고효율 기술 개발

이 필수적이다. 그래서 실리콘 태양전지와 관련되어 이루어지는 연구의 대부분은 효율을 향상시키기 위해서 손실성분을 줄이는 기술 개발이다. 기존의 반사 손실을 줄이기 위한 방법으로는 알칼리 및 산 용액을 이용한 습식 텍스처링이 있다 [1]. 이는 표면에 마이크로 형태의 피라미드 구조를 형성하게 되는데 이러한 구조로는 반사도를 감소하는데 한계가 있다. 따라서 나노크기의 텍스처링 구조물을 형성시켜 반사도를 낮추는 방법에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 대표적인 방법으로는 RIE (reactive ion etching)를 이용한 텍스처링 방법이 있다. 하지만 RIE 텍스처링의 경우 플라즈마를 이용한 식각 반응이므로 웨이퍼 표면에 플라즈마 데미지가 가해지게 되므로 나노크기의 텍스처링 구현을 통한 낮은 반사도 구현은 가능하나

효율의 개선에는 어려움이 있다.

본 논문에서는 Ag 촉매 반응을 이용한 습식 텍스처링을 통하여 나노크기의 텍스처링 구조물을 형성함으로써 기존의 일반적인 텍스처링 공정으로 형성한 것보다 더 낮은 반사도를 구현하고 습식 방법으로 텍스처링을 통하여 시료에 가해지는 데미지를 최소화하는 텍스처링 방법에 대한 연구하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 p-type, 비저항 2.5 Ωcm , 두께 250 \pm 50 μm 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 기판에 유기물 및 이물질을 제거하기 위하여 기판을 아세톤, 메틸, 초순수의 순서로 10분 씩 초음파 세척을 실시하였다. HCl 10% 용액으로 금속 불순물 제거와 HF 10% 용액으로 자연 산화막을 제거한 후 초순수로 충분히 헹구고 질소로 완전히 건조시킨 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 중탕한 NaOH 6 wt% 용액에서 150초 동안 saw damage를 제거하였다. 이후에 E-beam 진공증착 장비를 이용하여 Ag를 증착하였다. 표 1에 Ag 증착조건을 나타내었다. Ag (99.999%) 증착 시에는 E-beam의 출력을 발생시킴으로써 5분 정도 예비 진공증착 과정을 거치므로써 Ag가 용융된 것을 확인한 후, 증착율 0.1 $\text{\AA}/\text{s}$ 로 증착시켰다. 균일한 박막 증착을 위하여 20 rpm 으로 회전하면서 증착하였다. Ag는 1~10 nm 으로 증착을 시켰는데 초기에는 섬 형태로 증착되다가 점차 박막의 형태로 증착이 되었다. HF : H₂O₂ : H₂O = 1 : 5 : 10 용액에서 Ag 촉매 반응에 의하여 80~220초 동안 실리콘을 식각하였다. 이러한 실리콘 식각 반응을 이용하여 텍스처링을 진행하고 이후에 혹시나 남아 있을지도 모르는 Ag를 제거하기 위하여 Ag 식각 용액인 NH₃ : H₂O₂ = 3 : 1 용액에서 Ag를 제거하였다.

텍스처링된 시료는 전계방사형 주사 현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-6700) 으로 표면 분석을 하였고 UV-Vis spectrophotometer (SINCO, AA-13.1, diffuse reflectance)으로 반사도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ag 촉매 반응을 이용한 텍스처링은 나노크기의 텍스처링 구조물을 형성하게 되기 때문에 saw damage

Table 1. Ag deposition condition.

Parameter	Condition
Process pressure	3.0×10^{-6} torr
Deposition rate	0.1 $\text{\AA}/\text{s}$
Source	Ag(99.999%)
Rotation	20 rpm

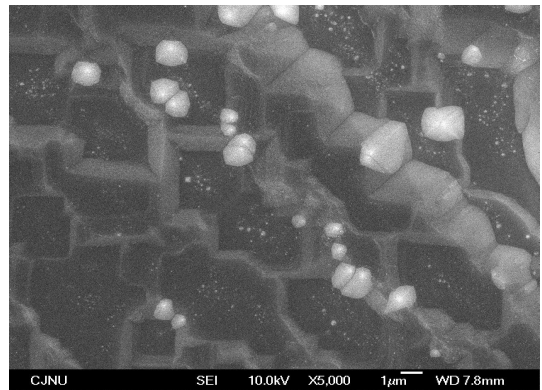


Fig. 1. Saw damage removed wafer image.

를 제거하지 않으면 균일하게 텍스처링할 수 없게 된다. 따라서 saw damage의 제거가 필수적이다.

그림 1은 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 NaOH 6 wt% 용액에서 150초 동안 웨이퍼를 식각하여 saw damage가 제거된 웨이퍼 사진이다. Saw damage가 제거된 이후에 E-beam 진공증착 장비를 이용하여 표 1과 같은 조건으로 Ag를 증착하게 된다.

그림 2는 진공증착 장비를 이용하여 증착된 SEM (scanning electron microscope) 사진이다. 그림 2(a)를 보면 증착 두께가 1 nm인 Ag가 아직 박막의 형태가 아닌 섬의 형태로 되어 있으며 그림 2(b), (c) SEM 사진을 보면 증착 두께가 5 nm, 10 nm로 점차 증가할수록 섬 형태의 Ag에서 얇은 박막의 형태로 변해가는 것을 확인할 수 있다.

Ag가 증착된 시료를 HF : H₂O₂ : H₂O = 1 : 5 : 10 용액에서 80~220초 동안 담그어 텍스처링을 하게 되는데 Ag 촉매 반응을 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면을 식각하게 한다 [2]. 그림 3을 보면 증착된 Ag 두께에 따라서 공정 시간에 따른 반사도의 변화를 나타내었다. 공정 시간이 길어짐에 따라서 반사도가 점점

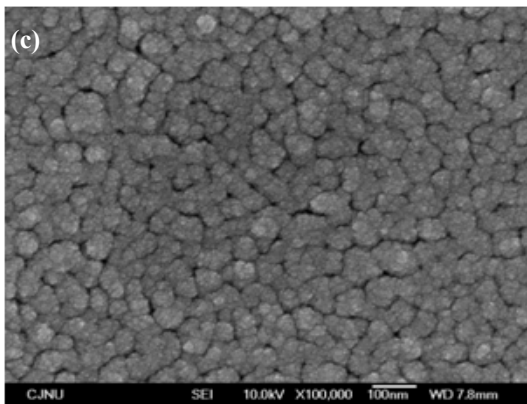
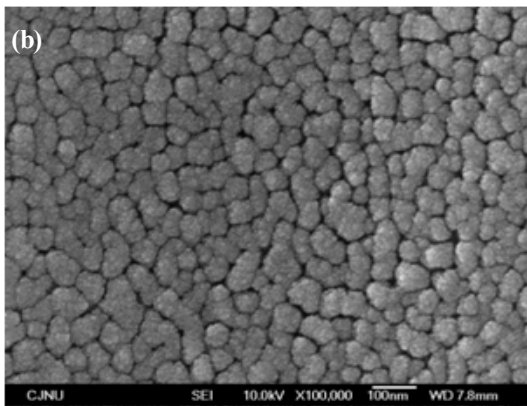
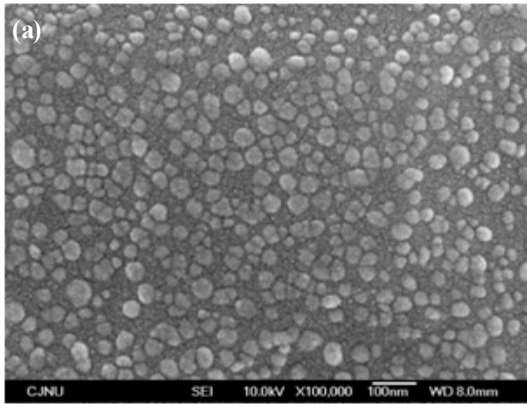


Fig. 2. Ag deposited SEM image ($\times 100,000$). (a) 1 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm.

감소하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 10 nm 일 때 보다는 5 nm 일 때 더 낮은 반사도를 갖는 것을 확인하였다. 10 nm 일 때 반사도가 떨어지는 기울기가 5 nm 일 때 보다 급격한 것을 확인할 수 있는데 이는 Ag가 두꺼워서 촉매 반응이 일어나도 실리콘을 식각

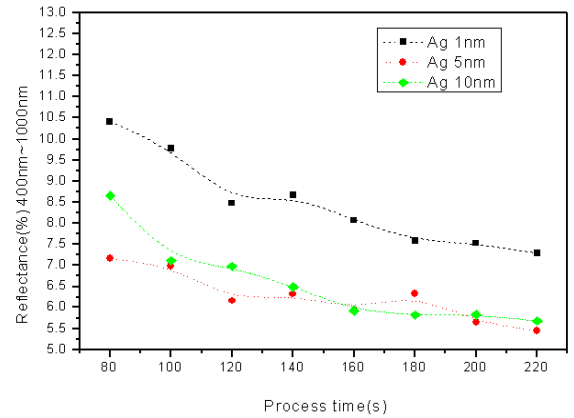


Fig. 3. Reflectance with texturing process time.

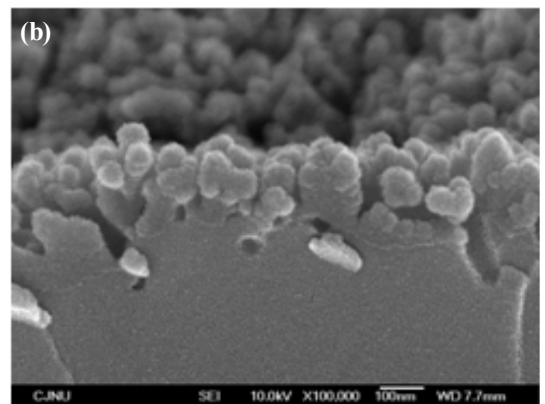
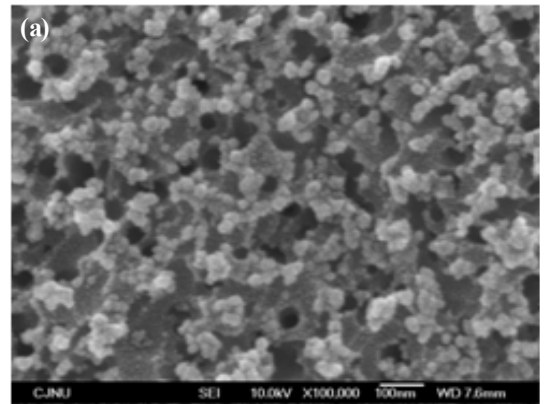


Fig. 4. Texturing image formed for 220s by Ag catalyzed. (a) surface, (b) cross section.

하는데 어려움이 있다가 시간이 지남에 따라서 실리콘 식각량의 증가로 인한 것으로 판단되며 일정 시간 이후에는 다른 두께와 비슷한 기울기를 갖는다.

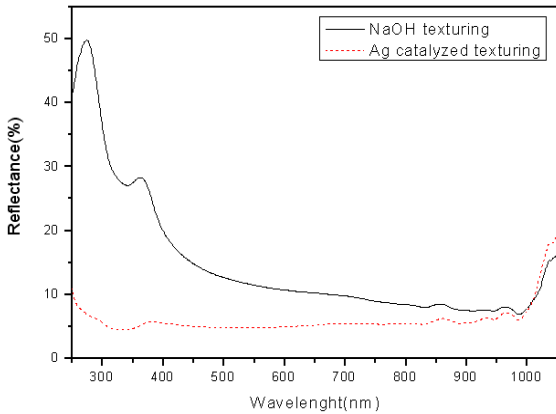


Fig. 5. Reflectance of NaOH and Ag catalyzed texturing.

Ag의 두께가 1 nm일 때 보다 5 nm일 때 반사도가 더 낮는데 이는 1 nm일 때는 Ag양이 적어 실리콘의 식각이 부족한 것으로 판단된다. 또한 Ag의 두께가 10 nm인 경우가 5 nm에 비하여 반사도가 높다. 이는 처음에는 식각 부족이었지만 시간이 지남에 따라 많은 Ag로 인하여 과식각이 발생하는 것으로 판단된다. Ag 5 nm 증착 후 220초 동안 촉매 텍스처링을 진행하여 5.44%로 가장 낮은 반사도를 형성하였다. 그림 4를 보면 가장 낮은 반사도를 얻은 Ag 5 nm 증착 후 220s 동안 Ag 촉매 텍스처링한 SEM 사진을 나타내었다. 사진을 보면 나노크기의 요철 구조를 형성한 것을 확인할 수 있다 [3].

그림 5는 NaOH 텍스처링과 Ag 텍스처링 반사도를 비교한 그래프이다. 그래프를 보면 Ag 촉매 반응을 이용한 텍스처링이 특히 단파장 대역에서의 반사도가 많이 낮아진 것을 볼 수 있다. 이는 텍스처링 구조물의 크기가 NaOH 텍스처링의 경우 수 μm 정도인 반면에 Ag 촉매 반응을 이용한 텍스처링의 경우 텍스처링 구조물의 크기가 수 백 nm 으로 표면에 형성된 구조물의 크기의 차이가 반사도 감소에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다 [4,5].

4. 결론

기존의 나노크기를 갖는 텍스처링의 경우 RIE 텍스처링이 있는데 이 경우 플라즈마 데미지가 웨이퍼에 가해지게 된다. 하지만 Ag 촉매 반응을 이용한 텍스처링의 경우 습식 텍스처링이기 때문에 웨이퍼에

가해지는 데미지가 적은 이점이 있으며 증착된 Ag만을 가지고 텍스처링이 진행되기 때문에 웨이퍼에 과식각을 방지할 수 있다. 본 논문에서는 Ag를 1 nm, 5 nm, 10 nm로 증착하고 HF : H₂O₂ : H₂O = 1 : 5 : 10 용액에서 시간 별로 습식 텍스처링을 진행하였다. Ag가 1 nm인 경우 Ag양이 부족으로 식각 속도가 느리고 Ag가 10 nm인 경우 처음에는 반응 속도가 느리다가 일정시간 이후에는 빠른 반응 속도로 인하여 과식각이 생기게 되므로 낮은 반사도 구현에 어려움이 있다. 따라서 Ag 5 nm인 경우에서 가장 낮은 반사도를 얻었는데 공정시간 220초 동안 텍스처링한 경우에 가장 낮은 반사도인 5.44%를 얻을 수 있었다. 따라서 태양전지 제작에 적용 시 낮은 반사도로 인하여 단락전류 향상으로 고효율 태양전지 제작에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 한국연구재단의 지역혁신인력양성 사업에 의해 수행된 결과입니다.

REFERENCES

- [1] H. Y. Park, J. S. Lee, H. J. Limand, and D. H. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **55**, 1767 (2009).
- [2] Sanjay K. Srivastava, Dinesh Kumar, Vandana, Mukul Sharma, Ravi Kumar, and P. K Singh, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 66 (2011).
- [3] X. Li and P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2572 (2000).
- [4] H. Sai, Y. Kanamori, K. Arafune, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **15**, 415 (2007).
- [5] H. Sai, H. Fujii, K. Arafune, Y. Ohshita, M. Yamaduchi, Y. Kanamori, and H. Yugami, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 201116 (2006).