

## 마이크로 컨택 프린팅 기법을 이용한 결정질 실리콘 태양전지의 전면 텍스처링

홍지화<sup>1</sup>, 한윤수<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 엔지니어링 세라믹센터

### Front-side Texturing of Crystalline Silicon Solar Cell by Micro-contact Printing

Jihwa Hong<sup>1</sup> and Yoon-Soo Han<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

(Received October 14, 2013; Revised October 17, 2013; Accepted October 22, 2013)

**Abstract:** We give a textured front on silicon wafer for high-efficiency solar cells by using micro contact printing method which uses PDMS (polydimethylsiloxane) silicon rubber as a stamp and SAM (self assembled monolayer)s as an ink. A random pyramidal texturing have been widely used for a front-surface texturing in low cost manufacturing line although the cell with random pyramids on front surface shows relatively low efficiency than the cell with inverted pyramids patterned by normal optical lithography. In the past two decades, the micro contact printing has been intensively studied in nano technology field for high resolution patterns on silicon wafer. However, this promising printing technique has surprisingly never applied so far to silicon based solar cell industry despite their simplicity of process and attractive aspects in terms of cost competitiveness. We employ a MHA (16-mercaptohexadecanoic acid) as an ink for Au deposited SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The SiO<sub>2</sub> pattern which is same as the pattern printed by SAM ink on Au surface and later acts as a hard resist for anisotropic silicon etching was made by HF solution, and then inverted pyramidal pattern is formed after anisotropic wet etching. We compare three textured surface with different morphology (random texture, random pyramids and inverted pyramids) and then different geometry of inverted pyramid arrays in terms of reflectivity.

**Keywords:** Crystalline silicon solar cell, Micro-contact printing, Self assembled monolayer, Inverted pyramid, Texturing

### 1. 서 론

태양전지의 광학적 손실은 태양전지의 효율을 저하시키는 원인 중 하나이다. 태양전지의 광학적 손실을 발생시키는 요인은 웨이퍼 표면에서의 빛 반사로 인한 손실, 태양전지 내부로 들어온 빛의 투과로 인한 손실, 전면 전극으로 인한 그림자 손실이 있다 [1]. 일반적인 태양전지는 텍스처링 공정을 거쳐서 웨이퍼

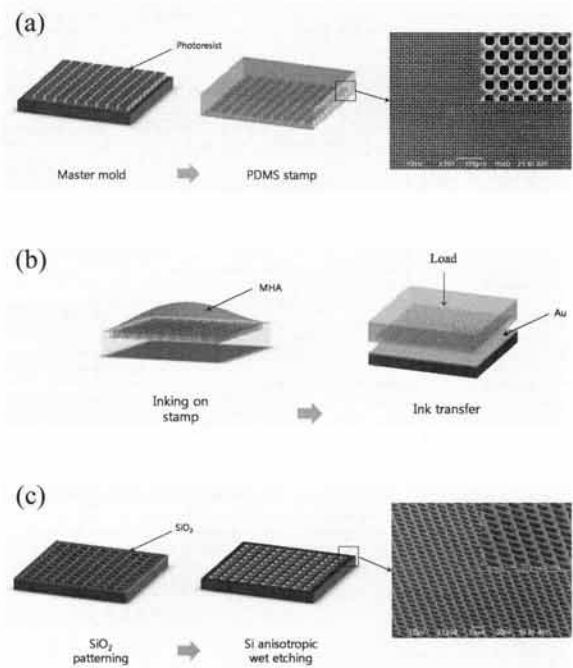
a. Corresponding author: [corundum69@kicet.re.kr](mailto:corundum69@kicet.re.kr)

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

표면에 random pyramid 구조를 형성함으로써 광학적 손실을 줄인다. 전면에 inverted pyramid 구조가 형성된 태양전지는 random pyramid 구조가 형성된 일반적인 태양전지보다 높은 효율을 가지지만 inverted pyramid 구조를 형성하기 위해서는 리소그래피와 같은 고가의 공정이 필요하다. 본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 전면에 inverted pyramid를 형성하기 위하여 비교적 저렴한 마이크로 콘택 프린팅 방법을 이용했다. 마이크로 콘택 프린팅은 PDMS 스탬프를 이용하여 표면에 마이크로 크기의 유기 패턴을 형성하는 기술로 유기 패턴 형성에 주로 SAM (self assembled monolayer)을 이용한다 [2-6]. 우리는 Au/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si 구조의 결정질 실리콘 태양전지용 웨이퍼에 MHA (16-mercaptohexadecanoic acid) 잉크를 묻힌 PDMS (polydimethylsiloxane) 스탬프를 이용하여 masking 패턴을 형성하고 각각의 layer를 etching한 후 MHA 패턴을 제거함으로써 inverted pyramid를 형성하였다 [7]. 또한 일반적인 방법으로 random pyramid를 형성한 태양전지와 실험에서 제작된 웨이퍼의 반사도와 태양전지의 전기적 특성을 비교하여 비교적 저렴하고 간단한 방법으로 inverted pyramid를 형성할 수 있음을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용한 결정질 실리콘 태양전지의 전면 텍스처링 구현 방법을 나타낸다. 마이크로 콘택 프린팅을 위한 PDMS 제작 방법을 그림 1의 A로 나타냈다. 먼저 실리콘 웨이퍼에 포토리소그래피 공정을 거쳐 몰드를 제작한다. 그 후 SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER KIT를 혼합하여 탈포시켜 유동성이 있는 PDMS를 준비한다. 제작된 몰드에 유동성이 있는 PDMS를 부어준 뒤 일정 시간이 지난 뒤 경화가 완료되면 몰드와 PDMS를 분리시킨다. 완성된 PDMS는 잉크 역할을 하는 MHA (16-Mercaptohexadecanoic acid, 5 mol%) 용액을 묻혀 실리콘 웨이퍼를 인쇄한다 [8,9]. 이때의 실리콘 웨이퍼는 SAM을 위한 Au, KOH에 마스크 역할을 하기 위한 SiO<sub>2</sub> 그리고 Au와 SiO<sub>2</sub>간의 접착을 개선시키기 위한 Cr막이 증착되어 Au/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si의 구조를 가진다. 인쇄가 완료된 웨이퍼는 C의 과정을 통해 inverted pyramid가 형성된다. Au/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si를 순차적으로 에칭시킨다. MHA 잉크가 인쇄된 부



**Fig. 1.** Process flow of micro contact printing for front texturing on Si substrate. (a) master mold fabrication (b) ink transfer from a mold to a substrate, and (c) Au, SiO<sub>2</sub>, Si wet etching.

분은 Au, Cr, SiO<sub>2</sub>, Si가 인쇄되는 동안 SAM의 원리에 의하여 에칭 마스크 역할을 한다. Au는 Thiourea와 Iron(III) nitrate nonahydrate, Cr은 상용 etchant, SiO<sub>2</sub>는 HF, Si는 KOH를 이용하여 에칭시킨다 [7]. 이때 Si는 inverted pyramid 구조로 에칭되며 그 후 남은 패턴을 HF를 이용하여 제거해준다. 이렇게 제작된 웨이퍼의 반사도를 측정하기 위하여 UV-VIS spectrophotometer를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

마이크로 콘택 프린팅 기법으로 inverted pyramid 구조를 형성한 실리콘 웨이퍼의 표면 SEM 이미지를 그림 2에 나타내었다. 마이크로 콘택 프린팅 기법으로 실리콘 웨이퍼 표면에 inverted pyramid 구조가 일정한 배열로 형성되었음을 확인하였다.

결정질 태양전지의 일반적인 텍스처링 공정과 비교하기 위하여 다결정, 단결정 태양전지용 웨이퍼에 wet 텍스처링 공정을 진행하였으며 각각의 웨이퍼 표

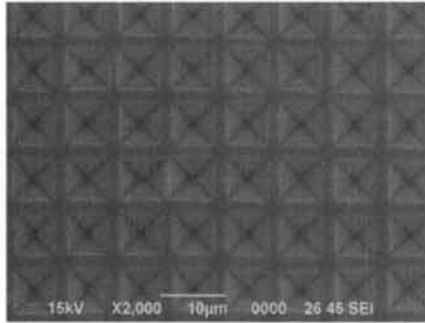


Fig. 2. Micrograph of inverted pyramidal array on Si substrate after anisotropic Si etching (offset: 8  $\mu\text{m}$ , gap: 1.5  $\mu\text{m}$ ).

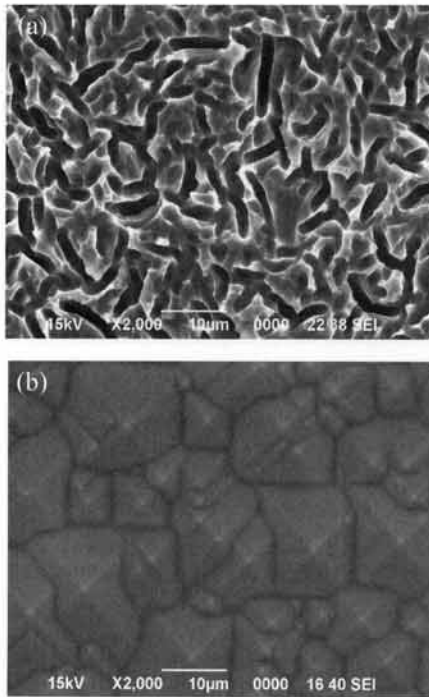


Fig. 3. Typical surface morphology of (a) randomly textured polysilicon and (b) random pyramidal texture on Si single crystal.

면 SEM 이미지를 그림 3에 나타내었다. 다결정 태양 전지용 웨이퍼에 wet 텍스처링 공정을 진행한 결과 (a)와 같이 요철 구조의 웨이퍼 표면을 얻을 수 있었으며, 단결정 태양전지용 웨이퍼의 경우에는 (b)와 같은 random pyramid 구조의 웨이퍼 표면을 얻을 수 있었다. 이와 비교하여 그림 3의 단결정 태양전지용 웨이퍼에 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용한 경우

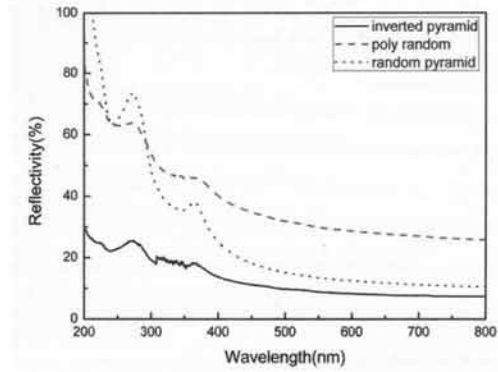


Fig. 4. Reflectivity of textured substrates depending on surface morphology. Note that the surface with inverted pyramids shows very low reflectivity over broad range of spectrum.

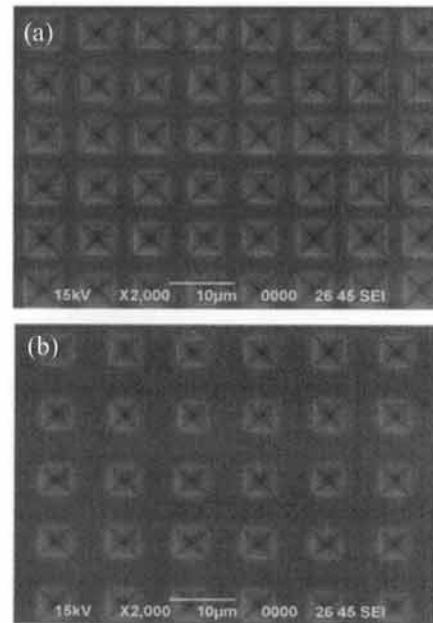


Fig. 5. Geometry change of inverted pyramid pattern through mask design and printing conditions (a) offset: 8  $\mu\text{m}$ , gap: 2.5  $\mu\text{m}$ , (b) offset: 10  $\mu\text{m}$ , gap: 5  $\mu\text{m}$ .

에는 일정한 간격으로 규칙적인 배열의 inverted pyramid 구조가 형성되었다.

UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 텍스처링 된 세 종류의 웨이퍼의 반사도를 측정한 결과를 fig 4에 나타내었다. 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용하여 inverted pyramid 구조를 구현한 웨이퍼가 다른 두 웨이퍼에 비하여 전체 파장 영역에서 낮은 반사도

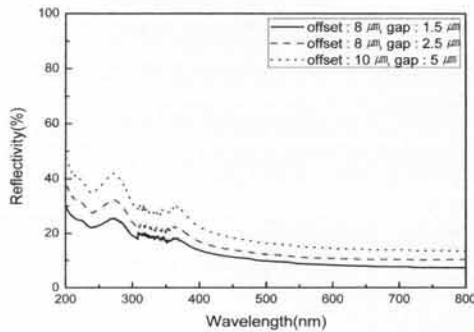


Fig. 6. Reflectivity of inverted pyramidal surfaces depending on pattern geometry.

를 보였다. 마이크로 콘택 프린팅 기법으로 inverted pyramid 구조를 형성한 웨이퍼는 일반적인 텍스처링으로 형성된 웨이퍼와 비교하였을 때 더 낮은 반사도로 인하여 태양전지의 광학적 손실을 줄이는데 더 효과적인 것을 확인할 수 있었으며, 추후 태양전지 제작 시 단락 전류 (short-circuit current,  $I_{sc}$ )를 상승시켜 변환 효율 (conversion efficiency,  $E_{ff}$ )을 향상시킬 것으로 기대된다. Inverted pyramid 구조의 패턴 간격에 따른 웨이퍼의 반사도를 비교하기 위한 실험을 진행하였다.

그림 5는 패턴의 간격을 가변시켜 제작된 웨이퍼의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. Gap은 사각형과 사각형 사이의 간격을 의미하며, offset은 사각형 한 변의 길이와 gap을 더한 값을 의미한다. (a)~(c)를 통해 패턴의 설계에 따라 inverted pyramid의 크기와 간격을 다양하게 변화시킬 수 있음을 보여준다.

이렇게 제작된 태양전지의 반사도를 그림 6에 나타냈다. 반사도 측정 결과, inverted pyramid의 크기가 작고 간격이 좁을수록 반사도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 일반적인 wet 텍스처링은 피라미드나 요철의 크기를 변화시키기가 어렵지만 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용할 경우 손쉽게 크기와 간격을 변화시킬 수 있기 때문에 태양전지의 후속 공정이 바뀌더라도 그에 따른 최적화된 텍스처링 구조를 가질 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용

하여 실리콘 웨이퍼에 inverted pyramid 구조를 형성하였다. 일반적인 텍스처링 공정을 거친 경우에는 다결정 태양전지는 요철 형태, 단결정 태양전지는 random pyramid 형태의 표면 구조를 얻을 수 있었지만 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용한 웨이퍼는 일정한 간격으로 규칙적인 배열의 inverted pyramid 구조가 형성되었으며, 이 중 inverted pyramid 구조가 형성된 웨이퍼가 가장 낮은 반사도를 가졌다. 또한 inverted pyramid 구조의 패턴 간격에 따른 웨이퍼의 반사도를 비교하기 위한 실험을 진행한 결과, inverted pyramid의 크기가 작고 간격이 좁을수록 반사도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 일반적인 wet 텍스처링은 피라미드나 요철의 크기를 변화시키기가 어려우나, 마이크로 콘택 프린팅 기법을 이용할 경우 손쉽게 크기와 간격을 변화시킬 수 있기 때문에 태양전지의 후속 공정이 바뀌더라도 그에 따른 최적화된 텍스처링 구조를 가질 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구를 통해 마이크로 콘택 프린팅 기법으로 구현된 inverted pyramid 구조는 높은 광효율을 보이는 포토리소그래피로 구현된 구조와 동등 이상의 반사도 저감 효과를 보임과 동시에, 공정에 필요한 장비 및 소재의 원가 절감에 상대적으로 유리하여 양산 공정에 적용시 가격경쟁력 확보에 큰 효과를 보일 수 있다고 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013년 에너지기술평가원 신재생에너지 융합원천기술개발사업의 지원으로 이루어졌습니다.

#### REFERENCES

- [1] S. Wenham and M. Green, *ARC Photovoltaics Centre of Excellence, University of New South Wales 2009 Annual Report*, 76 (2009).
- [2] R. K. Smith, P. A. Lewis, and P. S. Weiss, *Review Patterning Self-assembled Monolayers, Prog. Surface Science* 75, 1 (2004).
- [3] Y. S. Chi, J. K. Lee, K. B. Lee, D. J. Kim, and I. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Rev.*, 26, 361 (2005).
- [4] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 96, 1533 (1996).
- [5] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 105, 1103 (2005).

- [6] Y. S. Chi, S. M. Kang, and I. S. Choi, *Polymer Science and Technology*, 17, 172 (2006).
- [7] Y. Xia, X. M. Zhao, E. Kim, and G. M. Whitesides, *American Chemical Society*, 7, 2332 (1995).
- [8] D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nature Protocols*, 5, 491 (2010).
- [9] L. A. Bubeck, B. R. Ziegler, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 570 (1990).