

이불화제는 기상 식각에 의한 실리콘 기판의 표면 텍스처링 특성

논 문
59-4-12

Characterizations of Surface Textured Silicon Substrates by XeF₂ Etching System

김 선 훈^{*} · 기 현 철^{*} · 김 두 근^{**} · 나 용 범^{***} · 김 남 호[§] · 김 회 종^{§§}

(Seon Hoon Kim · Hyun Chul Ki · Doo Gun Kim · Yong Beom Na · Nam Ho Kim · Hwe Jong Kim)

Abstract - We investigated the haze and the surface roughness of textured Si substrates etched by XeF₂ etching system with the etching parameters of XeF₂ pressure, etching time, and etching cycle. Here, the haze was obtained as a function of wavelength from the measured reflectance. The haze of textured Si substrates was strongly affected by the etching parameter of etching cycle. The surface roughness of textured Si substrates was calculated with the haze and the scalar scattering theory at the wavelength of 800 nm. Then, the surface roughness was compared with that measured by atomic force microscope. The surface roughness obtained by two methods was changed with the similar tendency in terms of XeF₂ etching conditions.

Key Words : XeF₂ Texturing, Vapor Phase Etching, Haze, Roughness

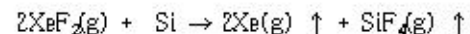
1. 서 론

현재까지 태양전지의 제조를 위한 기술개발 방향은 발전 단가를 낮추는 방향으로 초점이 맞추어져 진행되어 오고 있으며, 이를 위해서는 대량생산을 통하여 생산 단가를 낮추고 저가의 장치를 개발하여 설비 비용을 감소시키는 방법과 더불어 태양전지의 변환효율을 향상시키는 기술이 필요하다. 태양전지는 빛 에너지를 전기에너지로 변환하는 소자이므로 태양전지의 변환효율을 높이기 위해서는 외부에서 들어오는 빛의 반사에 의한 광학적 손실을 줄여서 최대한 많은 빛을 흡수하는 것이 무엇보다 중요하다[1-3].

실리콘 태양전지에 있어서도 이러한 광학적 손실을 줄여서 변환효율을 향상시키기 위한 연구가 꾸준한 성과를 나타내고 있으며, 그 일환으로 태양전지 표면에서 태양광의 반사를 줄이고 빛가둠(light trapping) 효과를 향상시키기 위해 표면 텍스처링(texturing)과 무반사 코팅(anti-reflection coating)과 같은 기술이 폭넓게 적용되고 있다[4,5]. 무반사 코팅은 사용하는 재료와 적층 디자인에 따라 표면에서의 빛의 반사 정도를 조절할 수 있으며, 텍스처링 구조는 태양전지 전체에 입사되는 빛의 약 10% 가량을 반사 손실로부터

줄일 수 있는 것으로 알려져 있다[5,6].

최근까지 실리콘 기판 표면의 텍스처링은 반응성이론 건식식각(RIE)[7,8], 습식 산식각[2,8], 리소그래피 패턴[10], 물리적 텍스처링 방법[11] 등 여러 가지 방법이 연구되어지고 있다. 실리콘 기판 표면을 텍스처링하는 방법의 하나인 이불화제는(XeF₂, Xenon difluoride) 기상 식각 방법은 실리콘의 등방성 식각에 적합한 방법으로써 식각 균일도가 높고 공정이 단순하다는 큰 장점이 있다. 다음은 이불화제와 실리콘의 식각 반응기구이다.



위의 반응기구에서 보는 바와 같이, 이불화제는 식각은 기상 방식에 의한 식각이므로 일반적으로 습식 식각에서 발생하는 반복성 및 재현성 문제, 미세 구조 제어의 한계, 패액의 처리 등 여러 문제점을 회피할 수 있다.

본 연구에서는 이불화제는 기상 식각 장치를 이용하여 다양한 식각 조건 하에서 실리콘 기판을 텍스처링한 다음, 텍스처링된 실리콘 기판의 표면 형상을 관찰하였다. 실리콘 기판의 텍스처링 정도를 나타내는 안개물(haze)은 측정된 반사율(Reflectance)을 이용하여 계산하였고, 이불화제는 식각 공정조건 및 변수의 각각이 안개물 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 표면 거칠기 값을 이용하여 텍스처링된 기판의 안개물을 얻는 방법은 스칼라산란이론(scalar scattering theory)을 이용하여 근사하는 방법으로써 반사율을 통해 광학적으로 얻는 값과는 차이를 보이게 된다. 따라서 텍스처링된 기판의 반사율을 측정하여 구한 안개물로부터 스칼라산란이론을 이용하여 800 nm 파장에서 표면 거칠

† 교신저자, 정회원 : 한국광기술원 연구사업부 선임연구원

E-mail : shkim@kopti.re.kr

* 정 회 원 : 한국광기술원 선임연구원 · 공박

** 정 회 원 : 한국광기술원 광융합시스템센터 센터장 · 공박

*** 비 회 원 : (주)한국유화 기업부설연구소 선임연구원

§ 비 회 원 : (주)한국유화 기업부설연구소 연구소장 · 공박

§§ 비 회 원 : 한국광기술원 책임연구원 · 이박

접수일자 : 2010년 2월 26일

최종완료 : 2010년 3월 20일

기를 계산하였으며, 그 값을 원자력간현미경(AFM)으로 측정한 값과 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 텍스처링(texturing) 대상 기판으로 (100) 방향의 2인치 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 먼저 자연산화막을 제거하기 위해 상용의 산화물 식각액(BOE, 6:1)에 2분간 담근 후 증류수에서 5분간 세정한 다음, 잔류 수분을 제거하기 위해 160 ℃에서 건조하였다. 상기과 같이 전처리된 실리콘 기판은 이물화제는 기상 식각 장치(XACTIX사, Xetch)를 이용하여 텍스처링 공정을 수행하였으며, 그림 1에 이물화제는 기상 식각 장치의 개략도를 도시하였다. 이때 식각 공정조건은 이물화제의 압력, 식각 시간, 식각 반복횟수를 공정변수로 하여, 텍스처링된 기판의 안개물(haze) 특성에 대한 각각의 공정변수의 영향을 효율적으로 조사하기 위해 실험계획법(DOE, design of experiments)을 사용하여 조합하였다. 그에 따른 이물화제는 기상 식각 공정조건을 표 1에 나타내었다(공정 조건의 배열과 색인은 후술하는 실험결과를 효과적으로 제시하기 위해 임의로 정하였음).

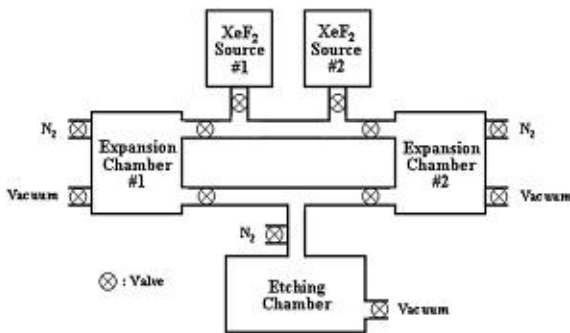


그림 1 이물화제론 기상 식각 장치의 개략도.
Fig. 1 Schematic drawing of the XeF₂ vapor phase etching system.

표 1 이물화제론 기상 식각 공정조건
Table 1 Conditions of XeF₂ vapor phase etching

조건	압력 (mTorr)	식각 시간 (sec)	식각 반복횟수 (Times)
a	1	10	20
b	1	30	20
c	3	30	20
d	3	30	40
e	3	10	20
f	3	10	40
g	1	10	40
h	1	30	40

텍스처링된 실리콘 기판의 표면 형상은 주사전자현미경(FE-SEM Hitachi S-4700)을 사용하여 관찰하였으며, 표면 거칠기는 원자간력현미경(AFM PSIA XE-200)을 사용하여 측정하였다. 입사되는 빛에 대한 반사를 측정은 광스펙트럼 분석기(uv-vis spectrophotometer, Varian Cary500Scan)를 사용하였으며, 이때 측정된 반사율은 총 반사율(total reflectance)과 산란 반사율(diffuse reflectance)로써 400 ~ 1200 nm 파장 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 기판의 텍스처링(texturing)은 이물화제는 기상 식각 방법을 이용하여 표 1의 조건으로 수행하였으며, 텍스처링된 실리콘 기판의 표면 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 그림 2에 제시하였다. 이물화제는 기상 식각 공정조건의 변수 중에서 식각 반복횟수가 많은 공정조건(f)-(h)의 시료들에서, 상대적으로 식각 반복횟수가 적은 공정조건(a)-(c)의 시료들에 비하여 현저한 표면 형상의 요철을 관찰할 수 있었다. 표면 요철이 가장 심하게 관찰된 시료는 공정조건(h)에서 텍스처링된 시료로서 원자력간현미경(AFM)으로 측정된 표면 거칠기는 78.1 nm 이었으며, 가장 작은 표면 거칠기를 나타낸 시료는 공정조건(a)의 시료로서 그 값은 14.6 nm 이었다.

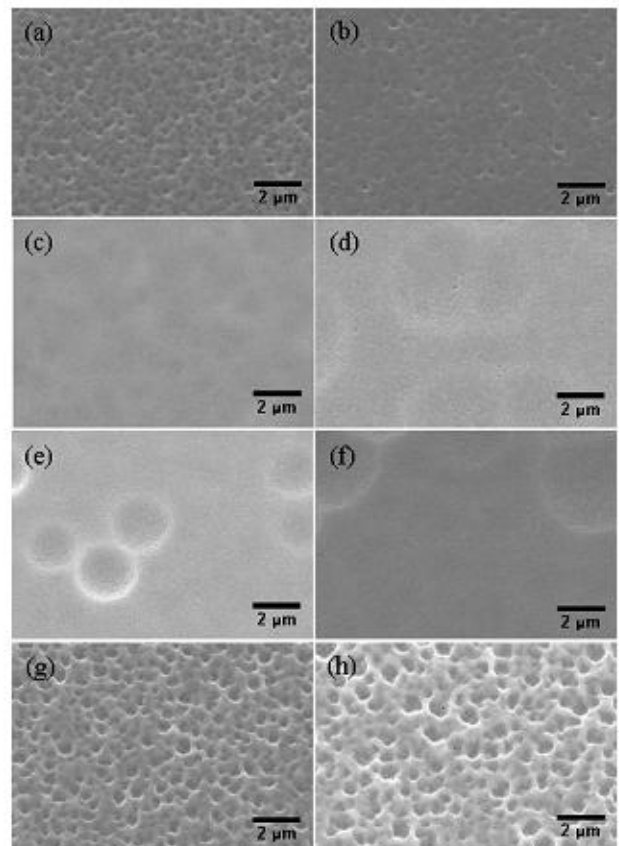


그림 2 텍스처링된 실리콘 기판의 주사전자현미경 사진(그림의 (a)~(h) 색인은 표 1의 조건과 같음).
Fig. 2 FE-SEM surface images of textured silicon substrates.

이물화제는 기상식각 방법으로 텍스처링된 실리콘 기판 표면의 광학적 특성인 안개물(haze)은 반사율(reflectance)을 통해 측정할 수 있다. 기판 표면에서 빛의 확산 및 산란하는 정도인 안개물은 전 반사율(total reflectance)과 산란 반사율(diffuse reflectance)의 비로 정의되며[12], 그 식은 다음의 식(1)과 같다.

$$E_R = \frac{R_{diff}}{R_{tot}} \quad (1)$$

여기서 R_{tot} 와 R_{diff} 는 각각 총 반사율과 확산 반사율을 나타낸다. 그림 3은 표 1의 식각 공정조건으로 텍스처링된 실리콘 기판의 표면 반사율을 이용하여 안개물을 측정한 결과이다. 식각 공정조건에 대한 안개물의 경향성 또한 앞서의 텍스처링된 기판의 표면 형상과 유사하였으며, 상대적으로 식각의 반복횟수가 많은 시료, 즉 표면 요철이 심한 시료에서 안개물이 높게 나타났다. 800 nm 파장을 기준으로, 공정조건(h)로 텍스처링된 기판의 표면이 가장 큰 안개물을 보였고 공정조건(a)에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 이때 각각의 안개물은 약 0.95와 0.09 이었다.

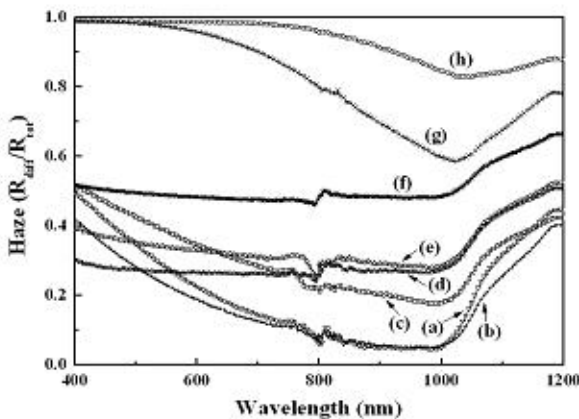


그림 3 텍스처링된 실리콘 기판의 식각 조건에 따른 안개물 (그림의 (a)~(h) 색인은 표 1의 조건과 같음).

Fig. 3 Haze spectra of textured silicon substrates for different etching conditions.

이물화제는 기상 식각 방법을 이용한 실리콘 기판의 표면 텍스처링 공정에 있어서, 각각의 식각 공정변수가 기판 표면의 안개물 특성에 대해 어떠한 경향성을 갖는 지를 실험계획법(DOE, design of experiments)을 사용하여 분석하였다. 안개물 특성(mean of haze)에 대한 각각의 공정변수인 이물화제의 압력, 식각 시간, 식각 반복횟수의 주 효과(main effects)를 그림 4에 도시화하였다. 이때 분석에 사용한 안개물 값은 입사하는 빛의 파장이 800 nm 일 때를 기준으로 한 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이, 안개물에 가장 큰 영향을 주는 공정변수는 식각 반복횟수이며, 식각 시간은 상대적으로 안개물의 변화에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 또한 이물화제의 압력이 높을수록, 식각 시간이 길수록 안개물은 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 이물화제의 공급 및 실리콘 기판과의 반응 시간이 충분하여 실

리콘 기판의 전면에서 고르게 식각 반응이 이루어짐으로써 표면 거칠기가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

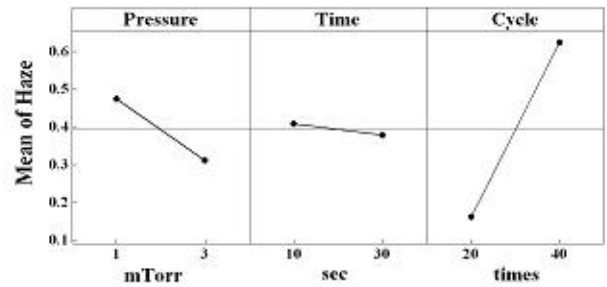


그림 4 텍스처링된 실리콘 기판 표면의 안개물에 대한 공정 변수의 주 효과.

Fig. 4 Main effects of etching factors for haze of textured silicon substrates.

일반적으로 입사하는 빛의 파장(λ)과 기판 표면의 거칠기(δ_{rms})를 스칼라산란이론(scalar scattering theory)으로부터 유도된 분석 함수에 대입하여 안개물을 계산할 수 있으며 [13], 그 식은 다음의 식(2)와 같다.

$$E_R = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2\right\} \quad (2)$$

반사율을 통해 측정된 안개물 값으로부터 역으로 표면 거칠기를 유도하기 위해 스칼라산란이론을 이용하였다. 앞서 반사율로부터 측정된 안개물 값을 식(2)에 대입하여, 표 1에서 제시한 각각의 식각 공정조건으로 텍스처링된 실리콘 기판의 표면 거칠기 값을 계산하였다. 이때의 기준 파장은 800 nm 이었다. 그리고 텍스처링된 실리콘 기판의 표면을 원자력간현미경으로 측정된 표면 거칠기 값과 비교하였으며, 이를 그림 5에 도시하였다.

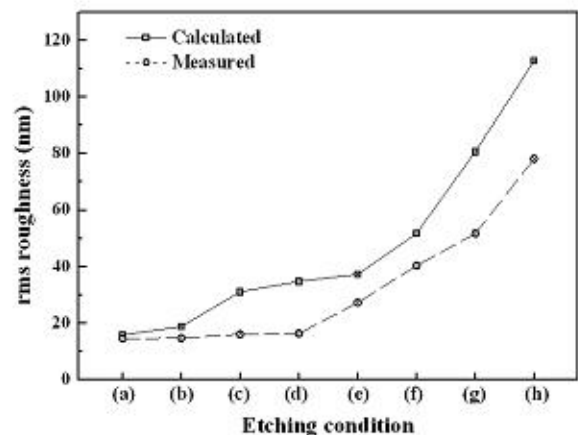


그림 5 안개물과 원자력간현미경으로부터 얻어진 표면 거칠기의 비교.

Fig. 5 Comparison of surface roughness derived from haze measurement (calculated) and AFM (measured).

텍스처링된 실리콘 기판의 안개물 값을 이용하여 계산된 표면 거칠기 값의 범위는 식각 공정조건에 따라 15.9 ~ 112.8 nm 이고, 원자력간현미경으로 측정된 표면 거칠기 값의 범위는 14.6 ~ 78.1 nm 이었다. 그림 5에서 보는 바와 같이, 식각 공정조건들에 대한 반사율로부터 계산된 표면 거칠기 값과 원자력간현미경으로 측정된 표면 거칠기 값이 유사한 경향성을 나타냄을 알 수 있다. 하지만 반사율로부터 계산된 표면 거칠기 값과 원자력간현미경으로 측정된 표면 거칠기 값에 다소의 차이가 있음을 관찰할 수 있는데, 이는 스칼라산란이론에서 전제로 하는 '빛이 산란하는 표면은 완전한 전도성이며 표면 거칠기가 입사하는 빛의 파장보다 매우 작다($\lambda \ll \lambda$)'라는 가정 등에 기인하는 것으로 판단된다.

3. 결 론

본 연구에서는 이불화제(XeF_2) 기상 식각 방법을 이용하여 실리콘 기판의 표면을 텍스처링(texturing)하였으며, 다양한 식각 공정조건에 하에서 실리콘 표면의 형상과 반사율 측정을 통한 안개물(haze) 특성을 조사하였다. 실험 결과에 따르면 이불화제는 기상 식각 공정변수에서 안개물에 가장 큰 영향을 주는 변수는 식각 반복횟수이며, 식각 시간은 상대적으로 안개물의 변화에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 또한 이불화제논의 압력이 높을수록, 식각 시간이 길수록 안개물은 감소하는 것으로 나타났다. 반사율을 통해 측정된 안개물 값과 표면 거칠기와의 관계를 비교하기 위해 스칼라산란이론(scalar scattering theory)을 이용하였다. 텍스처링된 실리콘 기판의 안개물 값을 이용하여 계산된 표면 거칠기 값은 이불화제논 식각 공정조건에 따라 15.9 ~ 112.8 nm 범위 이었고, 원자력간현미경(AFM)으로 측정된 표면 거칠기 값의 범위는 14.6 ~ 78.1 nm 이었다. 또한 반사율로부터 계산된 표면 거칠기 값과 원자력간현미경으로 측정된 표면 거칠기 값이 이불화제논 식각 공정조건에 대해서 유사한 경향성을 나타내었다.

본 연구를 통해, 실리콘 기판 표면의 텍스처링 공정에 있어서 이불화제논 식각 공정변수와 안개물 특성과의 관계를 이해하였다. 또한 800 nm의 입사하는 빛의 파장에서 텍스처링된 실리콘 기판 표면의 광학적 특성인 안개물을 원자력간현미경으로 측정된 표면 거칠기로부터 근사할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 시행한 광역경제권 선도사업의 지원에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] D.-H. Neuhaus and A. Münzer, "Industrial Silicon Wafer Solar Cells," *Advanced in OptoElectronics*, ID 24521, 2007.

- [2] V. Y. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych, and P. Panek, "Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 72, pp. 291-298, 2002.
- [3] H. Saha, S.K. Datta, K. Mikhopadhyay, S. Banerjee, and M.K. Mukherjee, "Influence of surface texturization on the light trapping and spectral response of silicon solar cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 39, pp. 1100-1107, 1992.
- [4] Z. Xi, D. Yang, W. Dan, C. Jun, X. Li, and D. Que, "Texturization of cast multicrystalline silicon for solar cell," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 485-489, 2004.
- [5] J. S. Yoo, J. H. Lee, and J. Yi, "A Study on MgF_2/CeO_2 AR Coating of Mono-Crystalline Silicon Solar Cell," *Trans. KIEE.*, vol. 52C, No. 10, pp. 447-450, Oct. 2003.
- [6] M. Python, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, D. Dominé, L. Fesquet, A. Shah, and C. Ballif, "Relation between substrate surface morphology and microcrystalline silicon solar cell performance," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, pp. 2258-2262, 2008.
- [7] S. Winderbaum, O. Reinhold, and F. Yun, "Reactive ion etching (RIE) as a method for texturing polycrystalline silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 46, No. 3, pp. 239-248, 1997.
- [8] J. S. Yoo, S. K. Dhungel, and J. Yi, "A study on Silicon dry Etching for Solar Cell Fabrication Using Hollow Cathode Plasma System," *Trans. KIEE.*, vol. 53C, No. 2, pp. 62-66, Feb. 2004.
- [9] B. Gonzalez-Díaz, R. Guerrero-Lemus, B. Díaz-Herrera, N. Marrero, J. Méndez-Ramos, and D. Borchert, "Optimization of roughness, reflectance and photoluminescence for acid textured mc-Si solar cells etched at different HF/HNO_3 concentrations," *Mat. Sci. Eng.*, vol. B159-160, pp. 295-298, 2009.
- [10] S. DeWolf, P. Choulat, E. Vazsonyi, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. De Clercq, and J. Szufcik, "Towards industrial applications of isotropic texturing for multi-crystalline silicon solar cells," *16th EC PVSEC*, pp. 1521-1524, 2000.
- [11] P. Fath and G. Wileke, "Polycrystalline silicon wafer engineering for photovoltaic applications," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 101-104, 1994.
- [12] N. Senoussaoui, T. Repmann, T. Brammer, H. Stiebig, and H. Wagner, "Optical Properties of Microcrystalline Thin Film Solar Cells," *Rev. Energ. Ren.*, vol. 3, pp. 49-56, 2000.
- [13] H. E. Bennett and J. O. Porteus, "Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 51, pp. 123-129, 1961.

저 자 소 개



김 선 훈 (金 宣 訓)
 1972년 1월 31일생, 1995년 전남대학교 무기재료공학과 졸업(학사), 2001년 동 대학원 금속공학과 졸업(석사), 2007년 동 대학원 광공학과 박사과정수료, 2002년~현재 한국광기술원 선임연구원
 Tel : 062-605-9212
 Fax : 062-605-9229
 E-mail : shkim@kopti.re.kr



기 원 철 (奇 珉 徹)
 1975년 3월 11일생, 1998년 전남대학교 전기공학과 졸업(학사), 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사), 2009년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학), 1998년~2001년 전남대학교 공업기술연구소 연구원, 2002년~2004년 한국광기술원 전문연구요원, 2004년~현재 한국광기술원 선임연구원
 Tel : 062-605-9213
 Fax : 062-605-9229
 E-mail : kihc@kopti.re.kr



김 두 근 (金 斗 根)
 1965년 7월 13일생, 1998년 중앙대학교 전자공학과 졸업(학사), 2000년 동 대학교 영상공학부 졸업(석사), 2003년 동 대학교 전자전기공학부 졸업(공학), 2003년~2005년 산타바바라 캘리포니아 주립대 객원연구원, 2006년~2008년 중앙대학교 전임연구원, 2008년~현재 한국광기술원 광융합시스템연구센터 센터장
 Tel : 062-605-9214
 Fax : 062-605-9229
 E-mail : emblemdo@kopti.re.kr



나 용 범 (羅 龍 範)
 1977년 8월 18일생, 2004년 조선대학교 기계공학과 졸업(학사), 2008년 전남대학교 경영대학원 경영학과 졸업(석사), 2010년~현재 (주)한국유화 기업부설연구소 선임연구원
 Tel : 062-973-0300
 Fax : 062-973-0344
 E-mail : nashake@hanmail.com



김 남 호 (金 南 昊)
 1965년 10월 26일생, 1989년 전남대학교 고분자공학과 졸업(학사), 2001년 호주 뉴기술대 공대 대학원 석사과정 입학, 2002년 동 대학원 박사과정(Upgraded), 2006년 동 대학원 졸업(공학), 2010년~현재 (주)한국유화 기업부설연구소 연구소장
 Tel : 062-973-0312
 Fax : 062-973-0344
 E-mail : namhokim54@hanmail.com



김 회 중 (金 晝 宗)
 1963년 01월 18일생, 1988년 서강대학교 물리학과 (학사), 1991년 동 대학원 물리학과 졸업(석사), 1998년 동 대학원 물리학과 졸업(이박), 1992년~2002년 한국과학기술연구원 선임연구원, 2000년~2002년 미국 UCSB 전자공학과 객원연구원, 2002년~현재 한국광기술원 책임연구원
 Tel : 062-605-9210
 Fax : 062-605-9229
 E-mail : hjkim@kopti.re.kr