

습식 화학 식각에 의한 다결정 실리콘 웨이퍼의 표면 분석 및 효율 변화

박석기*, 도겸선**, 송희은***, 강기환***, 안형근*, 한득영*

*건국대학교 대학원 전기공학과(parkseok12@kier.re.kr), **연세대학교 대학원 신소재공학과(doks@kier.re.kr),
***한국에너지기술연구원(hsong@kier.re.kr), ***한국에너지기술연구원(ghkang@kier.re.kr),
*건국대학교 대학원 전기공학과(hkahn@konkuk.ac.kr),
*건국대학교 대학원 전기공학과(dyhan@konkuk.ac.kr)

Surface Analysis and Conversion Efficiency of Multi-crystalline Silicon Solar Cell by Wet Chemical Etching

Park, Seok-Gi*, Do, Kyeom-Seon**, Song, Hee-Eun***, Kang, Gi-Hwan***,
Ahn, Hyung-Keun*, Han, Deuk-Young*

*Dept. of Electrical Engineering, Graduate School, Konkuk University(parkseok12@kier.re.kr)**Dept. of
New Materials Engineering, Graduate School, Yonsei University(doks@kier.re.kr)***Photovoltaic
Research Group, Korea Institute of Energy Research(hsong@kier.re.kr)***Photovoltaic Research Group,
Korea Institute of Energy Research(ghkang@kier.re.kr)*Dept. of Electrical Engineering, Graduate
School, Konkuk University(hkahn@konkuk.ac.kr)*Dept. of Electrical Engineering, Graduate School,
Konkuk University(dyhan@konkuk.ac.kr)

Abstract

Surface Texturing is an essential process for high efficiency in multi-crystalline silicon solar cell. In order to reduce the reflectivity, there are two major methods; proper surface texturing and anti-reflection coating. For texturization, wet chemical etching is a typical method for multi-crystalline silicon. The chemical solution for wet etching consists of HF, HNO₃, DI and CH₃COOH. We carried out texturization by the change of etching time like 15sec, 30sec, 45sec, 60sec and measured the reflectivity of textured wafers. As making the silicon solar cells, we obtained the conversion efficiency and relationship between texturing condition and solar cell characteristics. The reflectivity from 300nm to 1200nm was the lowest with 15 sec texturing time and 60 sec texturing time showed almost same reflectivity as bare one. The 45 sec texturing time showed the highest conversion efficiency.

Keywords : 결정질 태양전지(crystalline solar cell), 표면 조직화 (surface texturization), 습식 식각(wet etching), 반사도(reflectance)

기 호 설 명

OM : Optical Microscope
LIV : Illuminated Current-Voltage
Voc : Open-Circuit Voltage
Isc : Short-Circuit Current
FF : Fill Factor

1. 서 론

실리콘 태양전지는 태양광 산업의 65 % 이상을 차지하며, 이 중에서 결정질 실리콘 태양전지는 90% 이상을 차지한다. 결정질 실리콘 태양전지의 산업화와 보급이 활발해지면서 고효율화 및 저가화 공정에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

태양전지 제조 공정에서는 빛의 반사를 최소화하고 광흡수를 최대화하기 위한 표면조직화 공정과 반사방지막 공정이 필수적이다. 본 논문에서는 표면조직화 공정 최적화에 관해 연구하였다.

다결정 실리콘 웨이퍼 표면조직화 공정은 크게 건식법과 습식법으로 나누어지며, 이 중 산 또는 염기성 용액을 이용하는 습식 식각법은 시간과 비용적인 측면에서 우수해 태양전지 양산 공정에서 주로 적용되고 있다.

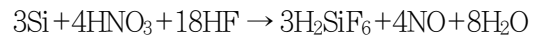
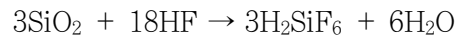
표면 조직화 공정의 목적은 전면에서의 빛 반사율을 감소시키고, 태양전지 내에서 빛의 통과 길이를 길게 하며, 후면으로부터의 내부 반사를 이용하여 흡수된 빛의 양을 증가시키는 것이다. 다결정 실리콘 웨이퍼의 경우에는 결정립마다 결정 방향이 다르므로 식각 속도의 차이로 인해 표면 형상이 불균일하게 되므로 표면조직화 공정이 단결정 실리콘 웨이퍼에 비해 어려움이 있다.

본 연구에서는 다결정 웨이퍼 표면 조직화 공정에 일반적으로 사용되는 HF/HNO₃ 혼합용액에 CH₃COOH을 추가하여 실험을 진행하였다. 습식식각 공정으로 얻은 다결정 실리콘 웨이

퍼의 반사율과 태양전지의 광변환 효율 변화를 통해 습식 식각에 적절한 조건을 찾고자 하였다.

2. Wet texturing을 위한 예비적 고찰

습식 식각 공정은 다결정 웨이퍼를 표면조직화하기 위해 주로 사용된다. 다결정 웨이퍼에서는 결정립마다 식각 형상이 달라지므로 산 용액을 이용한 등방성 식각을 이용한다. 습식 식각을 위한 산 용액으로는 HF와 HNO₃를 DI(Deionized water)와 섞은 용액이 일반적이지만, CH₃COOH를 추가하기도 한다. 각 용액들의 화학 반응식과 mechanism을 살펴보면, HNO₃은 Si과 작용하여 먼저 SiO₂ 산화물을 만들고 SiO₂는 HF에 의해 식각되어 H₂O와 H₂SiF₆를 생성시킨다. H₂SiF₆는 수용성 물질이기 때문에 화학 반응 작용에는 큰 영향을 주지 않는다. 이에 대한 화학 반응식은 다음과 같다.



습식 식각 용액에서 HNO₃와 HF의 농도를 변화시킴으로써 식각 속도와 표면조직화에 변화를 줄 수 있다. H₂O는 HNO₃의 농도를 희석시키고, CH₃COOH는 HNO₃의 분해를 감소시키므로 식각 속도에 영향을 주게 된다.

본 실험에서는 동일한 조건의 용액을 통해 식각 시간에 변화(15초, 30초, 45초, 60초)를 주면서 표면의 형상 변화를 분석하고 반사도 및 효율 측정을 수행하였다.

3. 실험 방법

본 실험에서 사용된 기판은 boron이 도핑된 p-type 다결정 웨이퍼로서 1~3 Ω·cm의

비저항, 200 μm 의 두께, $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$ 의 크기를 가지고 있다. 실험 진행 순서는 그림 1과 같다.

기판을 표면 조직화하기 위해 HF(50%), HNO₃(65%), CH₃COOH (99%) 그리고 DI (deionized) water를 사용하였고 10:20:10:10 (vol)의 비율로 혼합하였다. texturing 시간 가변에 따른 태양전지 특성 분석을 위하여 texturing 시간을 15초, 30초, 45초, 60초로 가변하였다. Texturing 공정 후에 OM (Optical Microscope)으로 표면 현상을 분석하였고 UV-VIS/NIR spectrophotometer를 사용하여 300~1200nm의 파장 범위에서 반사도를 측정하였다

표면 조직화 공정 후 diffusion furnace를 이용하여 도핑 소스인 POCl₃에 포함되어 있는 인(P)을 도핑하여 p-n 접합 구조를 만들었다. 790도에서 선증착하였고 855도에서 확산 공정을 진행하여 50 Ω/sq 의 면저항 값을 얻었다.

질화 실리콘막을 반사방지막으로 사용하기 위하여 PECVD 장비를 이용하였고, 사용된 가스는 SiH₄, NH₃, Ar이며 혼합된 가스의 비율은 1:2:25 였다. 엘립소미터를 이용해 측정된 두께와 굴절률은 각각 75 nm와 2.1이었다.

반사 방지막 증착 후에 전극형성 공정을 진행하였다. 스크린 프린팅 방식을 이용하였고 후면 프린팅, 건조 후 전면 프린팅, 건조의 순서로 전극을 형성하였다. 전극 물질은 일반적인 공정과 같이 후면에 Al 페이스트를 사용하였고 전면은 Ag 페이스트를 사용하였다. 전면의 패턴은 80 μm 의 finger 두께, 2.4 mm의 finger 간격, 2mm의 bus bar 두께를 가지고 있는 패턴을 사용하였다.

전극 형성 후 실리콘 기판과 전극과의 contact을 위하여 소성 공정을 진행하였다. 5개의 구간에서 온도를 제어할 수 있는 inline belt furnace를 사용하였고 사용된 온도 조건은 400-425-450-550-880도였다. 소성 공정

후 532 nm Q-Switched Nd:YVO₄ laser를 사용하여 측면분리 공정을 진행하였다.

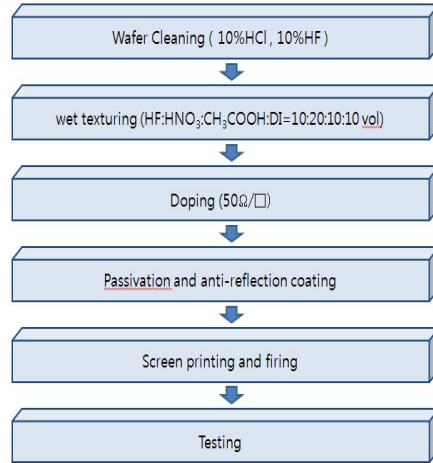


그림 1. 결정질 실리콘 태양전지 공정 순서

4. 결과 및 고찰

그림 2는 HF(50%) : HNO₃(65%) : CH₃COOH(99%) : DI의 10 : 20 : 10 : 10(vol)의 비율로 혼합된 용액에 15초, 30초, 45초, 60초의 시간적인 변화를 주어서 변화된 모습을 OM(Optical Microscope)으로 관찰한 모습이다. 15초 조건에서는 실리콘 웨이퍼 표면에서 아직 표면 조직이 형성되지 않았으며, 시간이 지남에 따라 조직이 형성되는 것을 볼 수 있다. 15초 공정 조건에서는 크기가 작았던 표면 조직의 모습이 시간이 지남에 따라 점차 커지고 그 수가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 공정 시간이 길어짐에 따라 형성된 표면 조직이 서로 합쳐져 크기가 커짐과 동시에 수가 점점 줄어드는 것이다. 표면 조직의 크기와 수는 결정질 웨이퍼의 반사도에 영향을 끼친다. 그리고 공정 시간이 길어짐에 따라 식각량이 늘어나 웨이퍼의 두께 변화는 표 1에서 볼 수 있듯이 두께는 점점 얇아지는 걸 알 수 있다.

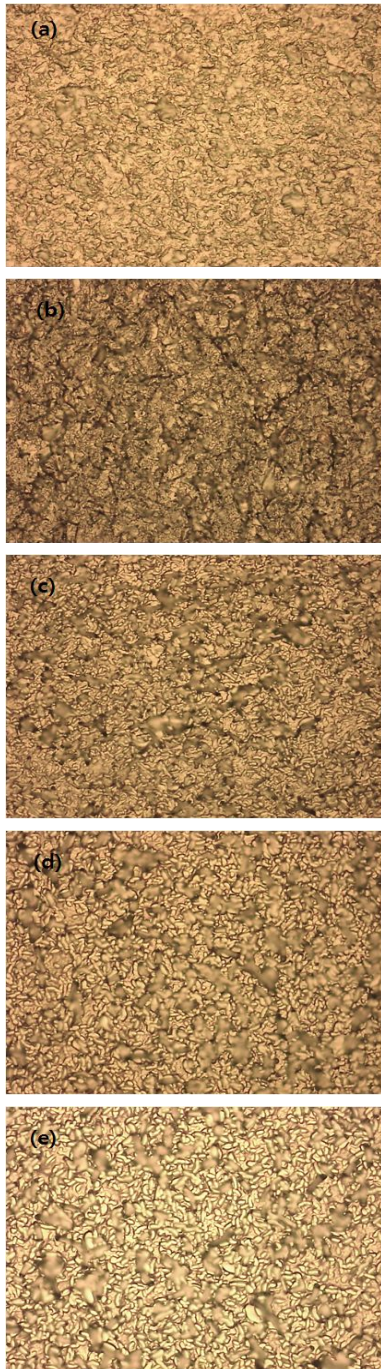


그림 2. HF:HNO₃:CH₃COOH:DI=10:20:10:10(vol)용액에 따른 (a) bare (X500) (b) 15sec (X500) (c) 30sec (X500) (d) 45sec (X500) (e) 60sec (X500)표

표 1. 텍스처 용액의 시간에 따른 두께 변화

Solution(HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH:DI)		
Texture time(sec)	Texture etching	
	Before thickness	After thickness
15sec	200 μ m	197.7 μ m
30sec		195.6 μ m
45sec		193.9 μ m
60sec		192.3 μ m

시간에 따른 표면의 형태 및 두께 변화의 따른 평균 반사도 측정 결과는 표 2와 그림 3에 나타내었다. 표 2를 보면 300~1200 nm 파장범위에서 bare wafer는 32%의 반사도를 나타내지만 공정시간이 길어짐에 따라 15초에서 24.7%의 반사도를 나타내고, 30초 이후부터는 평균 반사도가 올라가는 현상을 나타냈다.

그림 3은 반사도 측정 결과를 그래프로 나타낸 것으로 400~600 nm 파장 범위에서는 60초 일 때 반사도가 가장 높게 나타났고 600~1000 nm 파장 범위에서는 bare 상태의 반사도가 가장 높게 나타났다. 1000~1200 nm 파장 범위에서는 bare 상태의 반사도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 이를 종합해보면 처음 bare 상태에서는 texturing을 통한 표면에서의 표면 조직이 형성되지 않아 평균 반사도가 높게 나타난다. 15초의 시간이 주어졌을 때 표면 조직의 형태가 가늘고 길게 형성 되어 빛이 입사되는 각도도 높아져 빛을 많이 가둘 수 있는 구조가 형성되어 가장 낮은 반사도를 보였다. 하지만 시간이 지남에 따라 바늘구멍과 같은 좁은 폭의 표면 조직의 수가 증가하고 그 폭도 확장되어 반사도가 낮아지게 된다. 이러한 현상은 acid 용액을 이용한 다결정 실리콘 웨이퍼의 texturing 과정을 보면 이해할 수 있다. HNO₃ 용액의 O₂는 texturing 공정 중에 산화막을 형성하여 부분적 식각을 돕게 되는데 texturing 시간이 증가함에 따라 O₂함유량이 감소하게 되고, 결국 표면이 점점 polishing되어 반사도는 감소하게 되는 것이다.

표 2. 텍스처 시간에 따른 표면 평균 반사도

Solution(HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH:DI)	
Texture time(sec)	Averaged reflectance (300nm-1200nm)
Bare	32 %
15sec	24.7 %
30sec	27.2 %
45sec	31 %
60sec	32 %

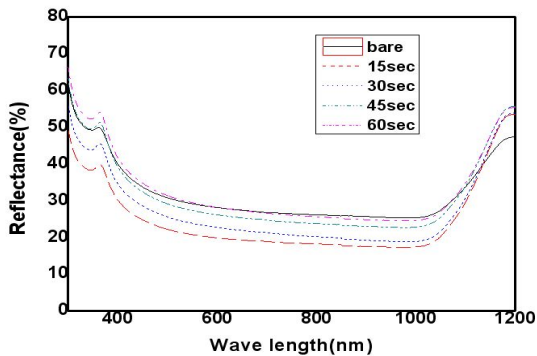


그림 3. HF:HNO₃:CH₃COOH:DI=10:20:10:10 조건에서의 시간에 따른 반사도 그래프

표 3은 LIV 측정을 통해 얻은 전기적 파라미터 값이다. 개방전압을 보면 45초와 60초의 조건에서 동일한 값이 측정되었고 단락전류는 45초에서 가장 높았다. 직렬저항(Rs)은 거의 같은 값을 나타내었고 병렬저항(Rsh)과 FF는 같은 경향성을 보이고 있으며, 이는 병렬저항(Rsh)이 FF 값에 영향을 준 것으로 보인다. FF 값은 45초일 때가 가장 높았고 60초일 때가 가장 낮은 수치를 나타냈다. 최종 광 변환효율에서는 45초일 때가 가장 높았고 다음으로 30초였으며 15초가 가장 낮은 효율을 보였다.

표 3. 텍스처 시간에 따른 평균 효율 분석

Solution(HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH:DI)						
Texture time (sec)	Voc (mV)	Isc(A)	FF (%)	Eff (%)	Rs (mΩ)	Rsh (Ω)
15sec	610	7.97	75.65	15.1	0.007	4.19
30sec	613	8.2	75.87	15.7	0.007	5.18
45sec	614	8.23	76.23	15.9	0.007	8
60sec	614	7.98	70.53	15.4	0.008	2.1

5. 결 론

본 연구에서는 다결정 실리콘 태양전지의 표면 형태에 따른 반사도와 효율 변화를 알아보았다.

동일한 용액을 기준으로 시간에 따른 웨이퍼 표면의 변화를 보면 15초일 때 가장 낮은 반사도를 보였고 시간이 지남에 따라 반사도가 높아지는 현상을 볼 수 있었다. 광 변환효율은 45초일 때 가장 높았고 15초일 때 가장 낮은 효율을 보였다.

낮은 반사도가 높은 효율과 직접적으로 연관되지 않음을 확인하였다. 이는 표면의 상태에 따라 후속 공정에 미치는 영향이 크기 때문인데, 그 중에서도 전극 형성 공정이 크게 영향을 받는다. 후속 공정을 고려한 표면 조직화 연구가 필요할 것이며 특히, 낮은 반사도와 함께 전극 형성에 용이한 표면에 대한 연구가 이어져야 할 것이다.

결론적으로, 태양전지의 저가화와 고효율에 근접하기 위해서는 많은 연구를 통해 부분적인 요인을 분석하고 좀 더 높은 효율에 다가가야 할 것이다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 신재생에너지기술 개발사업 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 이준신, 김경해, “태양전지 공학”, pp 116~119
2. Cheng, Y., Ho, J., Tsai, S., Ye, Z., Lee, W., Solar Energy, 2011, Vol. 85, pp. 87~94.
3. Macdonald, D. H., Cueva, A., Kerr, M. J., Samundsett, C., Ruby, D., Winderbaum, S., Leo, A., Solar Energy, 2004, Vol. 76, pp. 277~283
4. Kim, K. H., Dhungel, S. K., Jung, S. W., Mangalaraj, D., Yi, J., Sol. Energy Mater Sol. Cells, 2008, Vol. 92, pp. 960~968