

Acid Texturing에 의한 태양전지용 다결정 실리콘 기판의 표면 반사율 감소

Surface Reflectance Reduction of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Acid Texturing

김지선¹, 김범호¹, 이수홍^{1,a}
(Ji-sun Kim¹, Bum-ho Kim¹, and Soo-hong Lee^{1,a})

Abstract

To improve efficiency of solar cells, it is important to make a light trapping structure to reduce surface reflectance for increasing absorption of sun light within the solar cells. One of the promising methods that can reduce surface reflectance is isotropic texturing with acid solution based on hydrofluoric acid(HF), nitric acid(HNO₃), and organic additives. Anisotropic texturing with alkali solution is not suitable for multicrystalline silicon wafers because of its different grain orientation. Isotropic texturing with acid solution can uniformly etch multicrystalline silicon wafers unrelated with grain orientation, so we can get low surface reflectance. In this paper, the acid texturing solution is made up of only HF and HNO₃ for easy controlling the concentration and low cost compared to acid solution with organic additives. HNO₃ concentration and dipping time were varied to find the condition of minimum surface reflectance. Textured surfaces were observed Scanning Electron Microscope(SEM) and surface reflectance were measured. The best result of arithmetic mean(wavelength from 400 nm to 1000 nm) reflectance with acid texturing is 4.64 % less than alkali texturing.

Key Words : Multicrystalline silicon, Acid texturing, Surface reflectance, Solar cells

1. 서 론

태양전지의 효율을 감소시키는 요인에는 표면에서 빛이 반사되거나 흡수되지 않을 때 생기는 광학적 손실(그림 1), 재결합 손실, 각종 저항성분에 의한 손실 등 여러 가지가 있다[1]. 그중 표면에서의 반사에 의한 광학적 손실은 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서 가장 먼저 개선해야 할 부분 중 하나이며[2], 이를 위해 표면 텍스처링(surface texturing)과 반사방지막(anti-reflection coating)을 통해 광 가둠(light trapping) 구조를 형성한다[3].

반사방지막은 단위 제조비용을 높이고 막의 재료와 디자인에 따라 반사 정도가 달라지지만[4], 텍스처링은 단일 공정만으로도 평균 반사율을 약 10 %까지 줄일 수 있는 장점이 있다[5].

현재 가장 일반적으로 알려진 텍스처링 방법은 알칼리 용액(alkali solution)에서 특정한 온도로 끓여 표면에 피라미드(pyramid)를 형성하는 이방성(anisotropic) 텍스처링이다. 하지만 이 방법은 피라미드의 방향이 결정방향(grain orientation)에 따라서 달라지기 때문에 그림 2와 같이 결정방향이 다양한 다결정 실리콘 태양전지의 반사율을 낮추는 데에는 효과적이지 못하며[6], 결과적으로 태양전지의 효율을 감소시키는 원인이 된다[7,8].

그러나 산 용액(acid solution)을 이용한 등방성(isotropic) 텍스처링은 알칼리 용액의 이방성 텍스처링과 달리 결정방향에 상관없이 균일한 텍스처링

1. 세종대학교 전략에너지연구소

(서울시 광진구 군자동 98)

a. Corresponding Author : shl@sejong.ac.kr

접수일자 : 2007. 10. 10

1차 심사 : 2008. 1. 7

심사완료 : 2008. 1. 18

효과를 얻을 수 있어 다결정 실리콘 태양전지의 반사율을 낮추는데 탁월하며[9], 반응 시간이 짧아 상업적인 태양전지 생산에 용이하다. 또한 첨가물(additive) 없이 텍스처링 용액을 구성하면 용액의 조성 비율을 조절하기 용이하고 가격이 저렴해지는 장점이 있다[10].

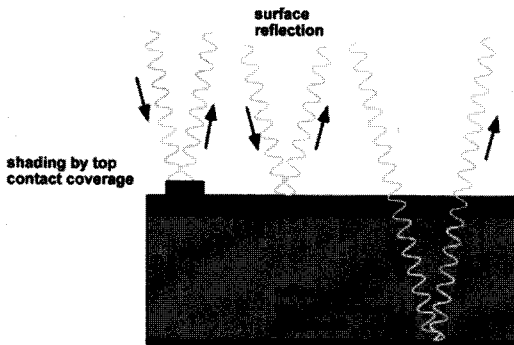


그림 1. 태양전지의 광학적 손실.
Fig. 1. Optical losses of solar cells.

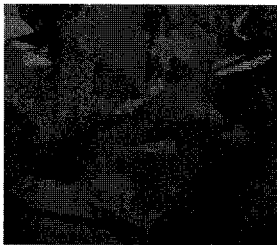


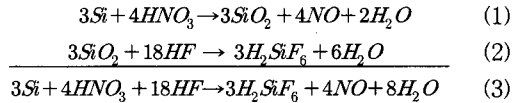
그림 2. 다결정 실리콘 기판.
Fig. 2. Multicrystalline silicon wafer.

본 실험에서는 첨가물 없이 HF(불산)와 HNO₃(질산)만으로 이루어진 산 용액으로 텍스처링하여 기판 표면에서의 반사율을 줄여 태양전지의 효율 증가에 기여할 수 있도록 하였다.

2. 실험

산 용액을 이용한 텍스처링에는 일반적으로 HF와 HNO₃를 H₂O나 다른 첨가물을 추가한 용액이 사용된다. 기본 개념은 다음과 같다[11]. HNO₃는 실리콘 표면을 산화시켜 SiO₂(이산화규소) 산화물을 만들고(식 (1)), SiO₂는 HF에 의해 식각(etching)

되어 H₂O와 H₂SiF₆(불화규산)을 생성시킨다(식 (2)). 여기서 H₂SiF₆는 수용성 물질이기 때문에 공정에는 큰 변수로 작용하지 않는다. 화학반응식은 아래(식 (3))과 같다.



실험을 위해 보론(boron)이 도핑(doping)된 p-type, 비저항 1 Ωcm, 두께 300~320 μm인 약 30×30 mm² 크기의 다결정 실리콘 기판을 HF(49 %)와 HNO₃(60 %)만으로 이루어진 산 용액에서 텍스처링하였다. 실험 변수는 아래 표 1과 같다.

표 1. 실험변수.
Table 1. Variables in experiment.

용액	A	B	C	D	E	F	G	H
HF : HNO ₃ [vol.]	1:5		1:6		1:7		1:8	
공정시간 [min]	1	2	1	2	1	2	1	2

전자저울로 실험 전후 기판의 무게를 측정하여 식각률(etch rate)을 계산하였다. 식각률이 너무 느리면 기판의 표면 결함 제거(saw damage removal)가 제대로 되지 않고, 식각률이 너무 빠르면 텍스처링된 면이 사라지고 결정면이 나타나 텍스처링 효과가 없어지기 때문에 적당한 식각률을 찾는 것이 중요하다[12].

텍스처링은 수용액의 온도 변화에 따라서도 민감하게 반응하는데, HF와 HNO₃의 반응은 강한 발열반응이기 때문에 텍스처링 공정 도중 용액의 온도가 상승하게 된다. 본 실험은 용액의 구성 비율 변화에 따른 반사율 변화를 살펴보는 것이므로 온도의 영향을 최소화하고자 냉각수조에서 실험하였다. 냉각수조에서 실험하여 실험 전후 용액의 온도를 일정하게 유지하였으며, 모두 상온 이하(평균 13 ℃)의 온도에서 실험하였다. 기판은 모두 수평으로 실험하였다.

텍스처링된 기판의 표면은 전자현미경(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였고, 400~1000 nm의 파장(wavelength) 범위에서 반사율(reflectance)을 측정하였다. 다결정 실리콘 기판의 경우 난반사가 심하기 때문에 일반 반사모드로는 정확한 반사율 측정이 어려워 적분구를 이용한 확산된 반사율을 측정하였다.

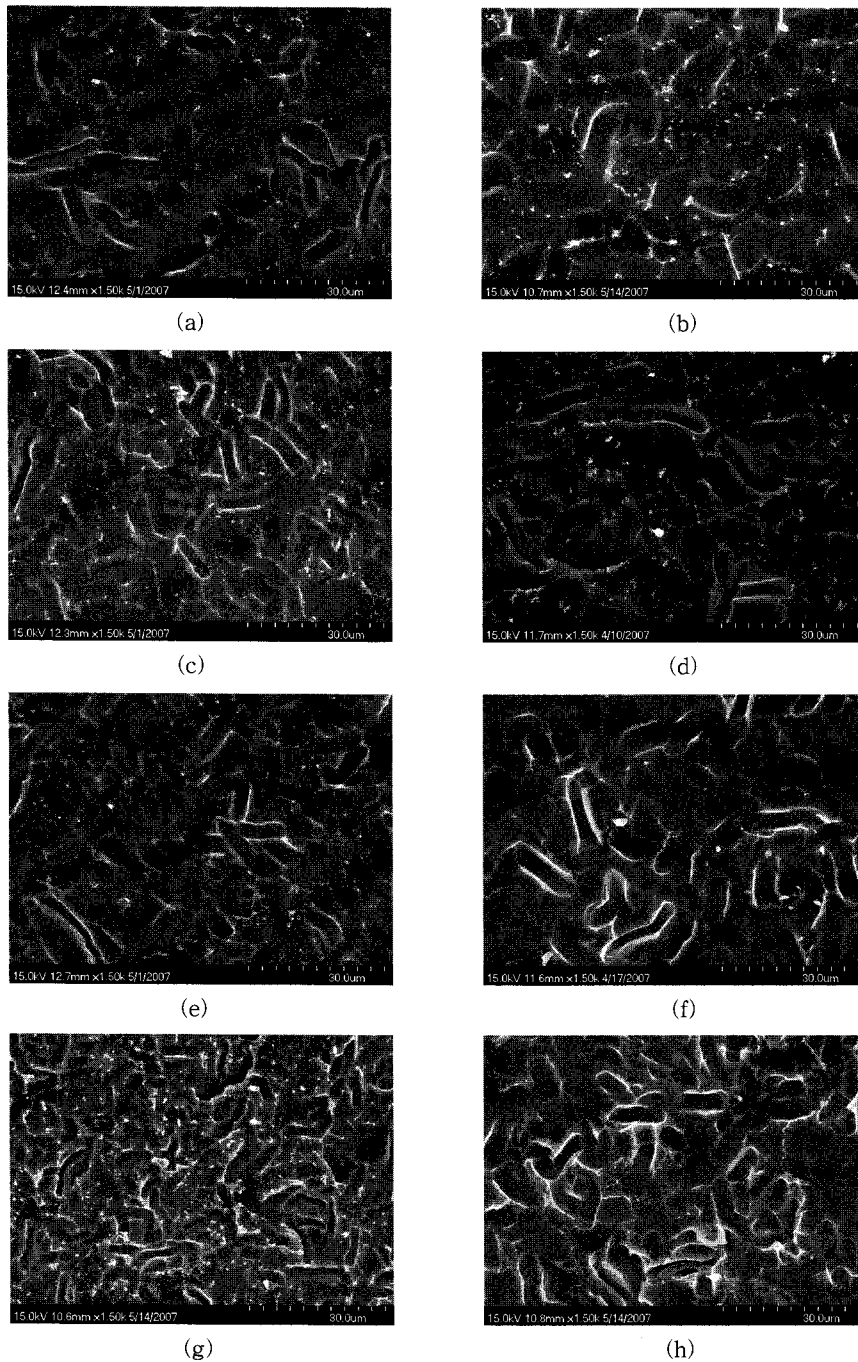


그림 3. 산 용액에서 텍스처링된 다결정 실리콘 기판의 표면 SEM 사진 ($\times 1,500$).

(a) 용액 A, (b) 용액 B, (c) 용액 C, (d) 용액 D, (e) 용액 E, (f) 용액 F, (g) 용액 G, (h) 용액 H

Fig. 3. SEM images of multicrystalline silicon wafers textured in acid solution ($\times 1,500$).

(a) solution A, (b) solution B, (c) solution C, (d) solution D,

(e) solution E, (f) solution F, (g) solution G, (h) solution H

3. 결과 및 고찰

그림 3은 각각 다른 조건의 용액에서 텍스처링된 표면의 SEM 사진이다. 모두 산 용액에서 등방성으로 텍스처링 되었기 때문에 결정방향에 상관없이 균일하게 식각된 모습을 볼 수 있다.

HNO₃의 농도가 일정할 때 (a)에서 (b), (c)에서 (d), (e)에서 (f), (g)에서 (h)로 공정시간(dipping time)이 길어질수록 요철의 크기가 커지고 그 수도 줄어들었다. 공정시간이 일정할 때에는 (a), (c), (e), (g)에서 (b), (d), (f), (h)로 HNO₃의 농도가 증가할수록 형성되는 요철의 크기가 작아지고 좀 더 조밀해지는 결과를 확인할 수 있었다.

HNO₃의 농도 변화에 따른 식각률과 평균 반사율은 표 2와 같다. 일정한 시간에서 HNO₃의 농도가 증가할수록(용액 A-C-E-G, B-D-F-H) 식각률과 반사율이 감소하는 경향이 있고, HNO₃의 농도가 일정할 때 공정시간이 길어질수록(용액 A-B, C-D, E-F, G-H) 식각률과 반사율이 증가하는 경향이 있다.

그림 4는 400~1000 nm의 파장 범위에서의 텍스처링 조건별 표면 반사율을 그래프로 나타낸 것이다. 역시 HNO₃의 농도가 증가할수록 반사율이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

SEM 사진 결과와 반사율을 비교해 보면, 일정한 시간에서는 HNO₃의 농도가 증가할수록 형성되는 요철의 크기가 작아지고 그 수가 더 많아져 좀 더 조밀해져 식각률과 반사율이 낮아진다. 일정한 HNO₃의 농도에서는 공정시간이 길어질수록 형성되는 요철의 크기가 커지고 그 수도 줄어들어 식각률과 반사율이 높아진다. 결과적으로 요철의 크기가 작아지고 그 수가 적을수록 반사율이 낮아짐을 알 수 있다.

표 2. 텍스처링 조건 변화에 따른 식각률과 평균 반사율.

Table 2. Etch rate and reflectance from variations of texturing condition.

용액	A	B	C	D	E	F	G	H
HF : HNO ₃ (vol.)	1:5		1:6		1:7		1:8	
공정시간 [min]	1	2	1	2	1	2	1	2
식각률 [$\mu\text{m}/\text{min}$]	4.53	7.09	3.40	6.32	2.91	4.86	1.79	3.53
반사율 [%]	37.11	37.98	35.49	37.03	33.74	36.27	31.36	34.37

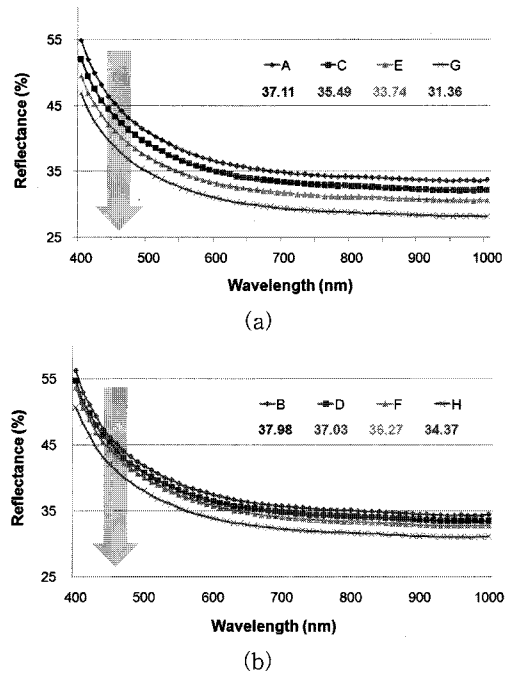


그림 4. 텍스처링 조건별 400~1000 nm에서의 표면 반사율.

(a) 공정시간 1분, (b) 공정시간 2분

Fig. 4. Reflectance from 400 nm to 1000 nm wavelength following each texturing condition.

(a) dipping time 1 min, (b) dipping time 2 min

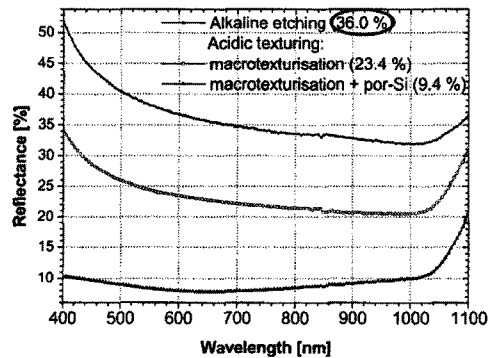


그림 5. 산 용액과 알칼리 용액을 이용한 텍스처링의 반사율.

Fig. 5. Reflectance of textured wafers using acid and alkali solution.

최저 반사율을 얻은 용액 G —그림 3 (g)— 에서의 반사율은 그림 5에서 알칼리 텍스처링의 평균 반사율 36.0 % [13]보다 4.64 % 낮은 결과이다. 용액 A의 경우에는 37.11 %로 알칼리 텍스처링보다 1.11 % 정도 높은 반사율에 식각물 역시 용액 G보다 약 2.5배 정도 빠르게 계산되었는데, 이는 HNO₃의 양이 충분하지 않아 HF가 분해할 만큼의 SiO₂가 생성되지 못해서 HF에 의해 텍스처링된 면이 빠르게 사라지고 결정면 나타나 반사율이 높은 것으로 보인다. 용액 B의 경우 용액 A와 비슷한 상황에서 공정시간이 너무 길어서 기판에 부리가 간 것(attack)으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 태양전지의 표면에서 반사에 의한 광학적 손실을 줄이기 위한 방법으로 첨가물 없이 HF와 HNO₃만으로 이루어진 산 용액에서 HNO₃ 농도와 공정시간을 변화시켜가며 텍스처링하여 반사율의 변화를 살펴보았다.

공정시간이 일정할 때에는 HNO₃의 농도가 진할수록, HNO₃의 농도가 일정할 때에는 공정시간이 짧을수록 반사율이 더욱 저감되는 효과가 있었다.

HF와 HNO₃의 비율이 1 : 8에서 1분 조건으로 400~1000 nm의 파장에서 평균 31.36 %의 반사율을 얻었으며, 이는 알칼리 용액을 이용한 텍스처링의 평균 반사율보다 약 4.64 % 낮은 결과이다.

추후 첨가물을 넣는다면 식각률을 조절하기 용이하여 더욱 낮은 반사율을 얻을 수 있어 다결정 실리콘 태양전지의 변환효율 향상에 기여할 수 있을 것으로 보인다.

참고 문헌

[1] 최준영, 김도완, 이수홍, "실리콘 태양전지의 전면 grid 간격 변화에 따른 광 변환 특성 평가", 한국전기전자재료학회 2006추계학술대회 논문집, 19호, p. 5, 2006.
 [2] 김범호, 이현우, 이은주, 이수홍, "다결정 실리콘 웨이퍼의 표면 텍스처링을 위한 습식 화학 식각에 대한 연구", 한국전기전자재료학회 2006추계학술대회논문집, 19호, p. 19, 2006.
 [3] P. Campbell and M. A. Green, "Light trapping properties of pyramidally textured surfaces",

J. Appl. Phys., Vol. 62, p. 243, 1987.
 [4] P. Campbell, "Light trapping in textured solar cells", Solar Energy Materials, Vol. 21, p. 165, 1990.
 [5] H. Saha, S. K. Datta, K. Mukhopadhyay, 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, p. 1100, 1992.
 [6] E. S. Marstein, H. J. Solheim, D. N. Wright, and A. Holt, "Acidic texturing of multicrystalline silicon wafers", Proceedings of the 31th IEEE PVSC, p. 1309, 2005.
 [7] 김상수, 임동건, 김도영, 김재문, 원충연, 이준신, "결정입계 처리에 따른 다결정 실리콘 태양전지의 효율 향상", 전기전자재료학회 논문지, 10권, 10호, p. 1034, 1997.
 [8] 김정, "PECVD SiNx 박막의 다결정 실리콘 태양전지에 미치는 영향", 전기전자재료학회 논문지, 18권, 7호, p. 662, 2005.
 [9] R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs, and R. Mertens, "Isotropic texturing of multicrystalline silicon wafers with acidic texturing solutions", Proceedings of the 26th IEEE PVSC, p. 167, 1997.
 [10] A. Hauser, I. Melnyk, E. Weffringhaus, F. Delahaye, G. Vilsmeier, and P. Fath, "Acidic texturisation of mc-Si using a high throughput in-line prototype system with no organic chemistry", 19th EC PVSEC, Paris, p. 1094, 2004.
 [11] 황호경, "반도체 공정기술", 생능출판사, p. 350, 2003.
 [12] P. Panek, M. Lipinski, and J. Dutkewicz, "Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells", Journal of materials science, Vol. 40, p. 1460, 2005.
 [13] A. Hauser, I. Melnyk, P. Fath, S. Narayanan, S. Roberts, and T. M. Bruton, "A simplified process for isotropic texturing of mc-Si", Photovoltaic Energy Conversion, Vol. 2, p. 1447, 2003.