

반응성 이온 건식식각에서 RF Power 변화에 따른 표면 조직화 개선 연구

박석기^{1,2}, 이정인², 강민구², 강기환², 송희은^{2,a}, 장호식^{1,b}

¹ 충남대학교 에너지과학기술대학원

² 한국에너지기술연구원 태양광연구실

Study on Improving Surface Structure with Changing RF Power Conditions in RIE (reactive ion etching)

Seok-Gi Park^{1,2}, Jeong In Lee², Min Gu Kang², Gi-Hwan Kang², Hee-eun Song^{2,a}, and Hyo Sik Chang^{1,b}

¹ Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

² Photovoltaic Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34101, Korea

(Received July 1, 2015; Revised June 14, 2016; Accepted June 30, 2016)

Abstract: A textured front surface is required in high efficiency silicon solar cells to reduce reflectance and to improve light trapping. Wet etching with alkaline solution is usually applied for mono crystalline silicon solar cells. However, alkali texturing method is not appropriate for multi-crystalline silicon wafers due to grain boundary of random crystallographic orientation. Accordingly, acid texturing method is generally used for multi-crystalline silicon wafers to reduce the surface reflectance. To reduce reflectivity of multi-crystalline silicon wafers, double texturing method with combination of acid and reactive ion etching is an attractive technical solution. In this paper, we have studied to optimize RIE condition by different RF power condition (100, 150, 200, 250, 300 W).

Keywords: RIE (reactive ion etching), RF (radio frequency) power, Reflectance, Solar cell

1. 서 론

결정질 실리콘 태양전지의 산업화가 진행됨에 따라 태양전지의 고 효율화에 대한 연구가 주목받고 있다. 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 빛의 반사를 감소 및 광흡수의 최대화가 요구되는데, 결정질 실리콘 태양

전지 공정에서는 표면 조직화 공정과 반사방지막 공정이 이에 해당 된다 [1,2].

먼저 표면 조직화 공정의 목적은 전면에서 빛의 반사율을 감소시키고, 태양전지 내에서 빛의 통과 길이를 길게 하며, 후면으로부터의 내부 반사를 이용하여 흡수된 빛의 양을 증가시키는 것이다. 이를 위한 표면 조직화 공정에는 습식 식각법과 건식 식각법이 있다. 습식 식각법은 산 또는 염기성 용액을 이용하는 방법으로서 다결정과 단결정에 사용하는 용액이 다르다. 다결정 실리콘 웨이퍼의 경우, 결정립마다 결정 방향이 다르고 식각 속도의 차이가 있기 때문에 산 용액을 이용한 등방성 식각을 이용한다. 일반적으로 사용되는 산 용액은 HF, HNO₃을 DI (deionized water)와 섞은 용

a. Corresponding author; hsong@kier.re.kr

b. Corresponding author; hschang@cnu.ac.kr

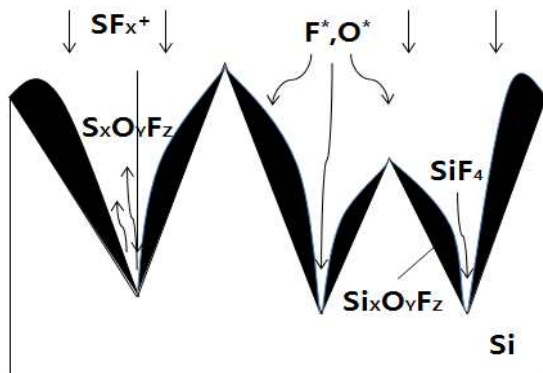
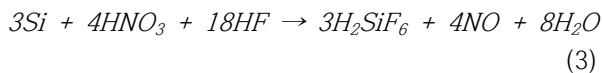
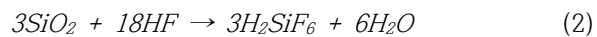
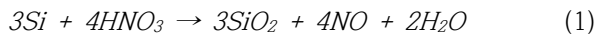


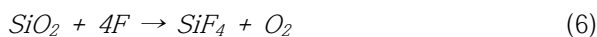
Fig. 1. The etching mechanism in multicrystalline silicon surface using reactive ion.

액이지만, CH_3COOH 을 추가하기도 한다. 각 용액들의 화학 반응식과 메커니즘을 살펴보면, HNO_3 은 Si과 작용하여 먼저 SiO_2 산화물을 만들고 SiO_2 는 HF에 의해 식각되어 H_2O 와 H_2SiF_6 를 생성시킨다. 이에 대한 화학 반응식은 다음과 같다 [3].



습식 식각법은 HNO_3 와 HF의 농도를 변화시킴으로써 식각 속도와 표면 조직화에 변화를 줄 수 있다. 농도를 변화시키기 위해서는 H_2O 를 이용하여 HNO_3 의 농도를 희석시키고, CH_3COOH 를 이용하여 HNO_3 의 분해를 감소시켜 식각 속도에 영향을 줄 수 있다.

한편, 건식 식각법은 반응성 증기나 전기적으로 분해된 가스를 이용하여 물질을 선택적으로 제거하는 방법이다. 이를 위해 진공상태에서 반응기 안에 SF_6 가스와 O_2 가스를 주입시킨 후 플라즈마를 형성시키는데, 이의 화학 반응식은 아래와 같다 [4].



Si은 O_2 가스와 반응하여 SiO_2 를 형성하고, 형성된 SiO_2 는 passivation 역할을 하여 플루오르 이온으로부터

보호된다. SiO_2 가 형성되지 않는 부분은 플루오르 이온에 의해 etching이 이루어지며 이 메커니즘은 그림 1에 보여진다 [5-7].

이러한 표면조직화 공정 중 태양전지 양산 공정의 시간적인 면에서는 습식 식각법이 우수하지만, 표면 반사도를 낮추는 데는 한계가 있다. 따라서 본 논문에서는 실리콘 기판의 표면 반사도를 낮추고 광흡수를 증가시키기 위하여 습식 식각법과 건식 식각법을 적용한 double texturing법에 대해 연구하고자 한다. Double texturing의 최적화를 위해서는 건식 식각 시 RF power 변화에 따른 표면 구조 형성하였고, 이를 적용한 결정질 실리콘 태양전지를 제조하여 그 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 습식 식각을 적용한 샘플로 건식 식각에서의 RF (radio frequency) power 변화 실험을 진행하였다. 사용된 기판은 boron이 도핑된 p-type 다결정 웨이퍼로서, $1\sim 3 \Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항, $200 \mu\text{m}$ 의 두께, $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$ 의 크기를 가진다. 먼저 기판 표면을 조직화하기 위해 HF(50%), HNO_3 (65%), CH_3COOH (99%) 그리고 DI (deionized) water를 8:21:10:8 (vol)의 비율로 혼합하였다. 공정 시간 40초 동안 양쪽면이 식각되었고, 식각량은 한쪽 면을 기준으로 $4.6 \mu\text{m}$ 였다.

Table 1. Fixed and varied conditions of dry etching.

	Fixed condition	Varied condition (W)
RF power (W)	▪ Gas ratio $\text{SF}_6:\text{O}_2=30:10$ (sccm)	100
		150
	▪ Process pressure 250 (mTorr)	200
		250
	▪ Substrate temperature 20 ($^\circ\text{C}$)	300

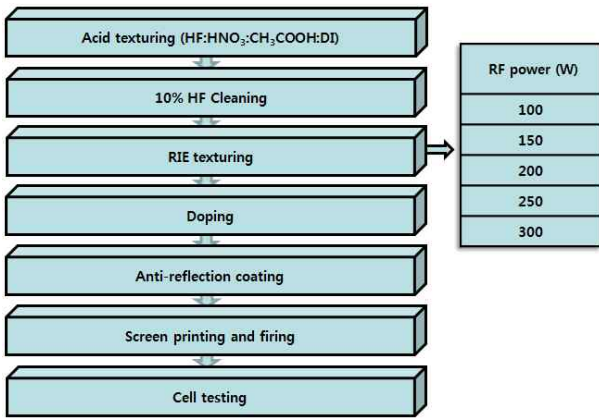


Fig. 2. The experimental procedure of c-Si solar cell with RIE texturing.

한편, 건식 식각 공정에서는 SF₆/O₂ 가스비 3:1, 공정 압력 250 mTorr, 공정 온도 20°C, 공정 시간 900 초로 고정하고 RF power를 100, 150, 200, 250, 300 W로 변화시켰다. 공정 조건은 표 1과 같다. 도핑공정은 POCl₃ 가스를 이용한 확산공정을 사용하였으며 pre-deposition 820°C에서 20분, drive-in 845°C에서 9분 동안 처리하여 50 Ω/□의 면저항을 갖는 도핑층을 얻었다.

이후 패시베이션 공정은 질소 (N₂)가스 2,000 sccm, 실란(SiH₄)가스 80 sccm, 암모니아(NH₃)가스 130 sccm를 혼합하여 실리콘 질화막을 증착하였고 공정 시간 93초, RF power 400 W, 공정 온도 400°C, 공정 압력 800 mTorr로 실험을 하였다. 전극 공정은 전면에 Ag paste와 후면에 Al paste를 스크린 프린팅하여 공정 온도 400-425-450-550-875°C에서 소성 공정하였다. 태양전지 공정순서는 그림 2와 같다.

시료 분석을 위해서는 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 표면을 관찰하였고, UV-VIS/NIR spectrophotometer를 사용하여 300~1,200 nm의 파장 범위에서 반사도를 측정하였다. 또한, WCT-120 장비를 사용하여 lifetime을 측정하였고, solar cell tester, QE (quantum efficiency)를 사용하여 I-V 및 QE를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 RIE texturing 후, 태양전지 웨이퍼의 단

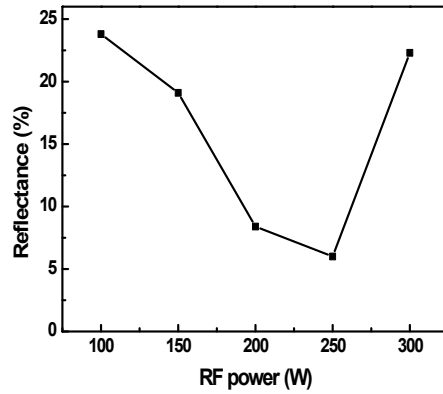


Fig. 3. The surface reflectance measurements with a change of the RF powers during RIE texturing.

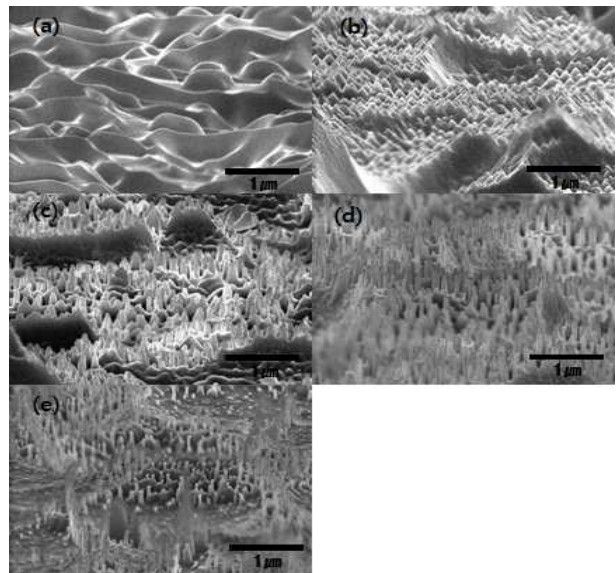


Fig. 4. SEM image of RIE-textured silicon wafer with variable RF powers. (a) 100 W, (b) 150 W, (c) 200 W, (d) 250 W, and (e) 300 W.

면을 300~1,200 nm의 범위에서 측정한 평균 반사도이다. 여기서 RF power가 100 W에서 300 W로 증가할수록 반사도가 급격하게 감소하다가 300 W에서 다시 증가하였다. 이러한 경향은 이전 연구 결과로부터 표면 조직의 구조에 따라 반사도가 변화하기 때문이라고 알려져 있다 [8,9]. 따라서 그림 3의 RF power에 따른 반사도 변화는 그림 4의 표면 조직화된 실리콘 웨이퍼의 표면 SEM 결과와 연관 지어서 설명할 수 있다.

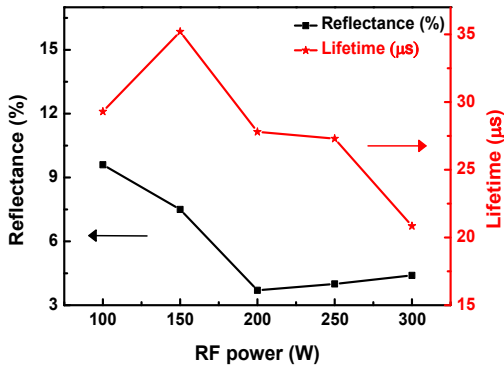


Fig. 5. Lifetime and reflectance measurements of RIE-textured silicon wafer with a change of the RF powers after firing.

Table 2. The electrical characteristics of c-Si solar cell with a change of the RF power during RIE texturing.

RF power (W)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (A)	FF (%)	pFF (%)	R _s (mΩ)	R _{sh} (Ω)	E _{ff} (%)
100	617	8.04	79.5	81.5	0.006	24.4	16.2
150	613	8.22	79.2	81.1	0.006	17.4	16.4
200	612	8.06	79.2	81.0	0.006	13.0	16.0
250	607	7.74	78.7	80.9	0.007	8.20	15.2
300	604	7.54	79.1	80.3	0.007	11.3	14.8

그림 4는 RF power가 증가할수록 표면 구조가 침상 형태가 된다는 사실을 보여준다. 즉, 텍스처된 구조의 높이가 높고 기울기가 클수록 표면 반사율이 감소하고, RF power가 250 W일 때 표면 조직화된 실리콘 웨이퍼의 평균 반사도는 6%로 가장 낮음을 확인하였다. 하지만, 이러한 침상 형태의 표면 구조는 반사도의 감소에는 긍정적인 영향을 미치지만, 후속 공정인 PN 접합 공정에서는 불균일한 에미터층을 형성시킴으로써 반사방지막 공정에 영향을 주어 전극형성 및 소성과정 후 누설전류를 발생시킬 수 있다. 따라서, 이를 확인하기 위해 양면에 RIE 처리 및 실리콘 질화막을 증착하여 열처리 후의 반송자 수명을 측정하였다.

그림 5는 RF power에 따른 RIE 공정 및 실리콘 질화막 증착 후 소수 반송자 수명과 반사도이다. 이 때, RF power가 증가함에 따라 반사도가 감소하다가 200 W 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보이며, 반송자 수명은 150 W까지는 증가하다가 200 W 이상에서 감

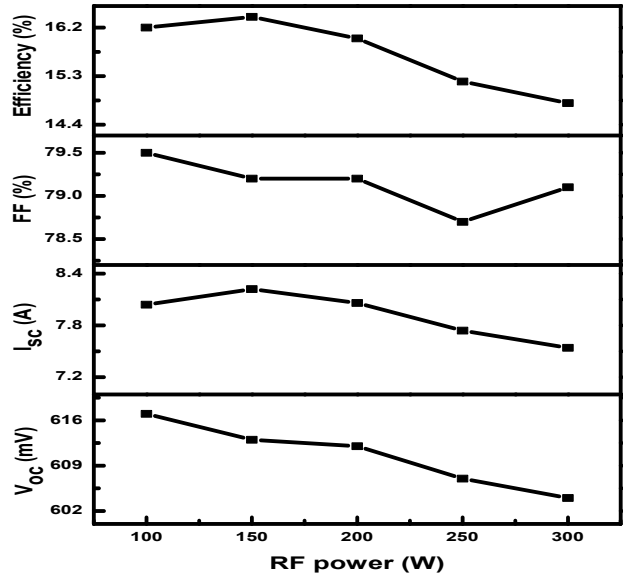


Fig. 6. The electrical characteristics of crystalline silicon solar cell with a change of the RF powers in RIE texturing.

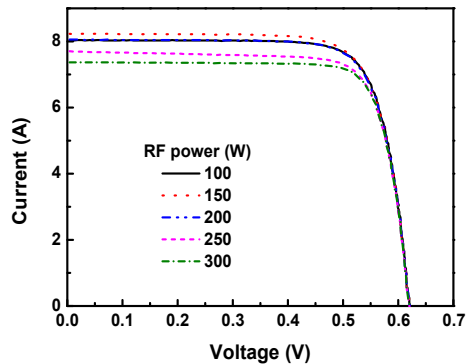


Fig. 7. The I-V curves of RIE-textured c-Si solar cells fabricated with a change of the RF power.

소하는 것을 확인하였다. 즉, 그림 5와 같이 RF power 150 W 이상에서는 침상 구조가 관찰되는데, 이는 RF power가 증가함에 따라 반응이 활발해져 에칭 속도가 증가한 것으로 판단되며, 이로 인해 표면 손상으로 인해 반송자 수명이 감소하는 것으로 판단된다 [10-12].

그림 6과 그림 7은 RIE에 의해 표면 조직화된 실리콘 태양전지의 RF power에 따른 전기적인 특성 및 광전류-전압 특성을 나타낸 그림이다.

표 2는 태양전지의 전기적인 특성을 수치로 보여준다. 표면 조직화된 태양전지는 RF power가 100 W일 때 가장 높은 FF를 보였고, pFF 또한 가장 높은 값을 가졌다.

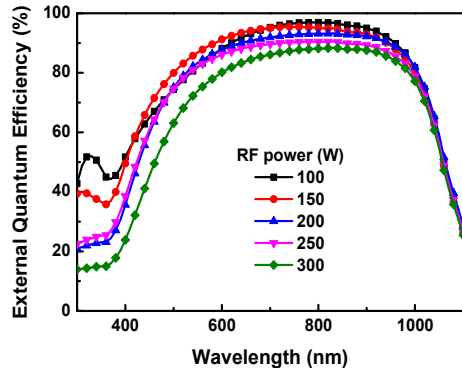


Fig. 8. The EQE of crystalline silicon solar cell with a change of the RF powers in RIE texturing.

여기서 pFF은 직렬저항 성분을 제외한 수치로서 pFF 값이 가장 높다는 것은 태양전지에서 재결합이 가장 적게 일어났다는 것을 의미하기 때문에 100 W에서 가장 낮은 손상을 입은 것을 알 수 있다.

마지막으로, 그림 8은 RF power 변화에 따른 태양전지의 EQE 특성을 나타낸 그림이다. 결과를 보면, 300~400 nm의 파장에서는 100 W 조건에서 처리한 샘플의 EQE가 가장 높았는데, 이는 플라즈마에 의해 생성된 표면 손상이 적게 일어나 재결합 속도가 감소하여 가장 높은 EQE를 보였을 것이라고 판단된다. 하지만 350~1,100 nm의 파장에서는 RF power 150 W 조건에서 처리한 태양전지 EQE가 가장 높았고, 이는 표 2의 Isc와 그림 5의 반사도에서 알 수 있듯이 빛 흡수 증가에 따른 결과로 판단된다. 즉, RF power 100 W 조건에서 표면 손상이 가장 적어 Voc가 가장 높았지만, 태양전지의 출력은 표면손상 뿐만 아니라 태양전지의 빛 흡수 또한 중요하기 때문에 RIE를 이용한 텍스처링의 최적화 공정 조건은 150 W임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 다결정 실리콘 태양전지의 반사도 감소를 위해 습식식각 후 RIE를 이용한 건식식각법을 적용하였다. RIE의 공정변수 중 하나인 RF power를 변화시켜 태양전지의 반사도, 표면 형상과 반송자 수명을 측정하고, 건식식각 공정이 표면의 구조와 표면에 어떠

한 손상을 주는지 확인하였으며 이에 따른 태양전지의 효율변화를 관찰하였다.

결과적으로, RF power가 커짐에 따라 침상 구조가 생성되었다가 점차 사라지게 되는데 이 때, 실리콘 웨이퍼의 에칭 속도가 빨라져서 오히려 반사도가 감소하다가 증가하게 되고, 플라즈마에 의한 손상이 커져 반송자 수명이 줄어들게 된다. 이를 통해 150 W의 조건에서 가장 높은 효율 16.4%를 얻었고, 이 효율은 습식식각을 적용한 셀의 효율 16%에 비해 0.4%의 증가한 결과임을 확인하였다.

감사의 글

This work was conducted under the framework of New and Renewable Energy Technology Development Program of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP), through a grant funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea (Project Nos. 20133030010890 and 20163020010890).

REFERENCES

- [1] J. S. Yoo, *Sol. Energy*, **84**, 730-734 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2010.01.031>]
- [2] J. S. Yoo, G. J. Yu, and J. S. Yi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 2-6 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.03.029>]
- [3] K. H. Kim, S. K. Dhungel, S. W. Jung, D. Mangalaraj, and J. Yi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **92**, 960-968 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.02.036>]
- [4] G. Kumaravelu, M. M. Alkaisi, and A. Bittar, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, 258-261 (2002).
- [5] Y. Xia, B. Liu, J. Liu, Z. Shen, and C. Li, *Sol. Energy*, **85**, 1574-1578 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.03.012>]
- [6] J. S. Yoo, G. J. Yu, and J. S. Yi, *Materials Science and Engineering B*, **159-160**, 333-337 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.019>]
- [7] H. Jansen, M. de Boer, J. Burger, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek, *Microelectronic Engineering*, **27**, 475-480 (1995). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0167-9317\(94\)00149-O](http://dx.doi.org/10.1016/0167-9317(94)00149-O)]

- [8] W. A. Nositschka, O. Voigt, P. Manshanden, and H. Kurz, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **80**, 227–237 (2003).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2003.06.003>]
- [9] G. Kumaravelu, M. M. Alkaisi, D. Macdonald, J. Zhao, B. Rong, and A. Bittar, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **87**, 99–106 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.015>]
- [10] B. Prasad, S. Bhattacharya, A. K. Saxena, S. R. Reddy, and R. K. Bhogra, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **94**, 1329–1332 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.06.026>]
- [11] D. Murias, C. Reyes-Betanzo, M. Moreno, A. Torres, A. Itzmoyotl, R. Ambrosio, M. Soriano, J. Lucas, and P. R. Cabarrocas, *Materials Science and Engineering B*, **177**, 1509–1513 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.03.038>]
- [12] D. H. Macdonald, A. Cuevas, M. J. Kerr, C. Samundsett, D. Rudy, S. Winderbaum, and A. Leo, *Sol. Energy*, **76**, 277–283 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2003.08.019>]