

# RIE 공정 조건에 의한 피라미드 구조의 블랙 실리콘 형성

조준환<sup>1</sup> · 공대영<sup>1</sup> · 조찬섭<sup>2,+</sup> · 김봉환<sup>3</sup> · 배영호<sup>4</sup> · 이종현<sup>1</sup>

## Black Silicon of Pyramid Structure Formation According to the RIE Process Condition

Jun Hwan Jo<sup>1</sup>, Dae Young Kong<sup>1</sup>, Chan Seob Cho<sup>2,+</sup>, Bong Hwan Kim<sup>3</sup>, Young Ho Bae<sup>4</sup>, and Jong Hyun Lee<sup>1</sup>

### Abstract

In this study, pyramid structured black silicon process was developed in order to overcome disadvantages of using wet etching to texture the surface of single crystalline silicon and using grass/needle-like black silicon structure. In order to form the pyramidal black silicon structure on the silicon surface, the RIE system was modified to equip with metal-mesh on the top of head shower. The process conditions were : SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gas flow 15/15 sccm, RF power of 200 W, pressure at 50 mTorr ~ 200 mTorr, and temperature at 5 °C. The pressure did not affect the pyramid structure significantly. Increasing processing time increased the size of the pyramid, however, the size remained constant at 1 μm ~ 2 μm between 15 minutes ~ 20 minutes of processing. Pyramid structure of 1 μm in size showed to have the lowest reflectivity of 7 % ~ 10 %. Also, the pyramid structure black silicon is more appropriate than the grass/needle-like black silicon when creating solar cells.

**Keywords :** Sensor reactive ion etching, Black silicon, Pyramid structure, Texturing, Solar cell

### 1. 서 론

태양전지의 고효율을 위한 연구 방법 중 표면에 요철이나 피라미드 구조를 형성시키는 표면 텍스처링(texturing)에 관한 연구가 많이 진행 중에 있다[1-3]. 표면 텍스처링은 반사율을 감소시킴으로써 표면 반사에 의한 광 손실을 최소화시키고, 태양전지 내에서 빛의 통과길이를 길게 하며 후면으로부터의 내부반사를 이용하여 흡수된 빛의 양을 증가시켜 효율을 향상시킨다. 표면 텍스처링의 피라미드 구조는 입사광이 표면에서 1차 반사가 일어난 후 반사된 광이 맞은편 피라미드 표면에서 재 반사가 일어나게 되고 이러한 과정의 반복을 통해 단락전류(I<sub>SC</sub>)를 증가 시키게 된다[4-5].

기존에는 KOH나 NaOH, 또는 HNO<sub>3</sub> 등의 산성/염기성 용액을 사용한 습식식각이 단결정 실리콘 태양전지의 표면 텍스처링 공정에 사용되어왔다. 하지만 실리콘 태양전지 기판의 대면적화와

초박화에 의해 습식식각을 이용한 표면 텍스처링 공정의 여러 문제점으로 인하여 최근에는 RIE(reactive ion etching)를 이용한 건식식각 표면 조직화 공정으로 바뀌어 가고 있다[6-9]. RIE는 플라즈마를 이용하여 물체 표면에서 물리 화학적으로 식각하는 방법을 말한다. 일반적으로 RIE 공정에 사용되는 가스는 SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> 등의 가스가 사용 되고, RIE를 이용한 표면 텍스처링 공정에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 가스를 이용하면 높은 식각율과 self-masking mechanism에 의해 낮은 반사율을 가지는 블랙 실리콘이 형성된다[6]. 이때 생성된 블랙 실리콘은 수백 nm 폭의 grass 또는 바늘 구조가 수 μm 깊이로 형성되는 것이 특징이며, 10 % 이하의 반사율을 가지게 된다.

그러나 기존 grass/바늘 구조의 블랙 실리콘은 태양전지 제조 공정 중 에미터 접합을 형성하기 위한 확산공정, 전극형성을 위한 스크린 프린팅(screen printing) 공정에 적합하지 않는 구조이다. 즉, grass/바늘 구조의 블랙 실리콘은 스크린 프린팅을 이용한 표면전극 형성 시 페이스트(paste) 내의 Ag 파우더가 바늘구조의 표면과 접촉이 어려워 직렬저항을 증가시켜서 태양전지 효율을 감소시킨다. 또한, 수 백 nm 폭의 블랙 실리콘은 확산공정 중에 쉽게 산화되어 PSG(Phosphor Silicate Glass) 제거 단계에서 거의 완전히 제거되는 단점이 있어 태양전지 제조에 적용하지 못하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 grass/바늘 구조의 블랙 실리콘의 단점을 극복하고 태양전지 제조공정에 적합할 것으로 여겨지는 μm 크

<sup>1</sup>경북대학교 대학원 전기전자컴퓨터학부 (Graduate School of Electrical Engineering and Computer Science, Kyungpook National University)

<sup>2</sup>경북대학교 산업전자전기공학부 (School of Electrical Engineering, Kyungpook National University)

<sup>3</sup>대구 카톨릭대학교 전자공학과(Electronics Engineering, Catholic University of Daegu)

<sup>4</sup>위덕대학교 전자공학과(Dept. Electronics Engineering, Uiduk University)

<sup>+</sup>Corresponding author: chocs@knu.ac.kr

(Received : Mar. 2, 2011, Revised : May. 16, 2011, Accepted : May. 17, 2011)

기를 가지는 피라미드 구조의 블랙 실리콘 제조방법에 대하여 연구하였다. 블랙 실리콘 형성기구[6]에 반응이온들의 산란효과를 추가로 가지도록 특수하게 고안된 금속 메쉬(mesh)를 RIE 챔버 내부에 장착하였으며, RIE 공정조건에 따른 블랙 실리콘의 형성 및 그 특성을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구에서 고안한 RIE 내부에 금속 메쉬를 장착한 시스템의 구조도이다. 기존의 플라즈마 식각장비와는 달리 시편과 플라즈마 사이에 메쉬가 있는 구조이며, 금속 메쉬는 직경 150  $\mu\text{m}$  의 균일한 구멍(hole)들이 190  $\mu\text{m}$  간격으로 전 영역에 걸쳐 균일하게 형성되어 있는 구조로 되어 있다. 시편과 플라즈마 사이에 장착된 메쉬의 구멍 부분으로 플라즈마내 이온들이 가속되어 시편에 충돌되고, 또한 산란되어 실리콘 표면이 불균일 식각되도록 고안하였다.

메쉬를 사용한 RIE 공정으로 블랙 실리콘을 형성하는 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. p-type, (100)면, 비저항 1~20  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $500 \pm 50 \mu\text{m}$  두께의 4인치 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 아세톤과 메탄올에 각각 10분간 세척한 후 5 wt% HF 용액에 5분간 식각하여 자연 산화막을 제거하였다. RIE 공정으로 블랙 실리콘을 형성하는 중요한 파라미터는  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  gas 비율, RF power, 공정 압력으로 블랙 실리콘을 형성하기 위해서는 적절한 조절이 필요하다. 본 연구에서는 사전 실험을 통하여 적절한 공정 조건의 범위를 구하였다.  $\text{SF}_6/\text{O}_2 = 15/15 \text{ sccm}$ , RF power 200 W, 공정 온도를 5  $^\circ\text{C}$  로 고정하고, 공정압력 50~200 mTorr, 공정시간 5~20분을 변화시키면서 공정을 진행하였다. 반사 방지막은 광의 세기가 가장 높은 600 nm 파장 대역에서 가장 낮은 반사율을 얻도록  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; 모델명 Plasmalab 80plus) 공정으로 750  $\text{\AA}$  올렸다. 표면 텍스처링 후 SEM(scanning electron microscope), UV/VIS/NIR(모델명 : Cary500) spectrophoto-meter를 사용하여 표면분석과 반사율을 측정하였다.

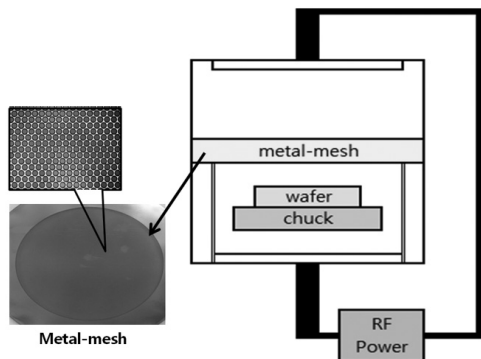


Fig. 1. Schematic diagram of RIE system using metal-mesh.

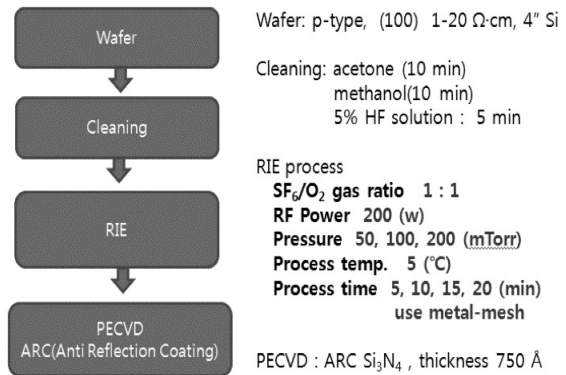


Fig. 2. Flow chart of RIE texturing process.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 메쉬를 사용한 RIE 공정으로 공정시간을 변화시키면서 블랙 실리콘을 형성한 시료의 SEM사진이다. RIE 공정조건은 RF power 200 W, 공정 압력은 200 mTorr, 공정온도 5  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{SF}_6/\text{O}_2 = 15/15 \text{ sccm}$  이며, 공정시간은 5 ~ 20분으로 변화시켰다. 공정시간이 5분 이전에는 블랙 실리콘의 형상이 보이지 않았으며, 5분 이상의 공정에서는 피라미드들이 전 영역에 걸쳐 균일하게 분포 하였다. 공정시간이 5분인 경우 100 nm ~ 200 nm 정도의 미세 피라미드들이 형성되었으며 공정시간이 증가할수록 피라미드의 크기가 증가하여 10분에는 400 nm ~ 500 nm 피라미드가 형성되었다. 공정시간이 15분 진행된 시료에서는 1  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$  크기로 형성되었고, 20분 공정시간이 증가해도 피라미드의 크기는 증가하지 않고 포화되는 경향을 보였다. 공정시간을 15분 이상 진행한 시료에서는 피라미드와 피라미드 사이 각이 약 60 $^\circ$  각으로 표면 광이 입사되어 들어왔을 때 표면에서 3회 이상의 반사가 일어나 단락 전류( $I_{sc}$ )를 증가시킬 것으로 판단된다.

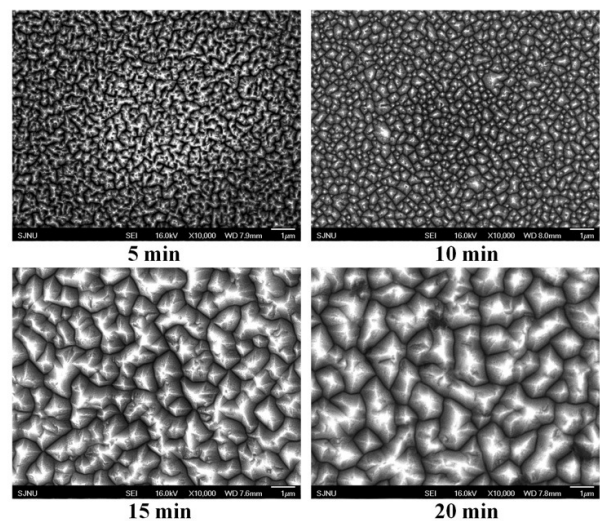


Fig. 3. SEM image according to RIE process time( $\times 10\text{K}$ ).

Fig. 4는 공정압력을 변화시키면서 제작한 피라미드 구조의 블랙 실리콘의 SEM사진이다. RIE 공정조건은 RF power 200 W, 공정시간 20분, 공정온도 5 °C, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 15/15 sccm 이며, 공정압력은 50 mTorr ~ 200 mTorr 로 변화시켰다. 공정압력이 증가함에 따라 끝이 더 뾰족한 피라미드가 형성되었으나, 공정압력에 관계없이 전체적으로 크기가 거의 균일한 피라미드 구조가 형성되었다. 기존의 블랙 실리콘 형성방법의 경우 공정조건이 매우 까다로워 공정조건이 조금만 변화해도 블랙 실리콘이 형성되지 않는 단점이 있지만, 본 연구에서 구현한 피라미드형 블랙 실리콘 제조법은 공정변수(공정압력, 시간 등)에 크게 의존치 않아 공정제어가 용이한 특성을 보였다.

기존 바늘 구조의 블랙 실리콘[10] 과 본 연구에서 제안한 메쉬를 사용한 RIE 공정으로 제작한 피라미드 구조의 블랙 실리콘을 비교한 SEM 사진을 Fig. 5에 보였다. 기존 RIE 공정으로 형성한 바늘 구조의 블랙 실리콘과 피라미드 구조의 블랙 실리콘은 외관상 검은색을 띠며 반사율에서도 10 % 이하로 비슷한 수치를 보이지만 구조적인 측면에서 다른 형태를 보인다. 그러나 기존 바늘구조의 블랙 실리콘구조는 태양전지 제조 공정 중 에미터 접합을 형성하기 위한 확산공정, 전극형성을 위한 screen printing 공정에 적합하지 않는 구조로 특히 표면전극을 형성할 때 높은 직렬저항을 가진다. 또한, 확산 공정 중 블랙 실리콘이 산화되어 PSG 제거 단계에서 바늘 구조의 블랙 실리콘이 식각되는 단점이 있어 실제 태양전지 제조에 적용하지 못하고 있다. 본 메쉬를 사용한 RIE 텍스처링 공정으로 형성된 피라미드 구조의 블랙 실리콘은 1 μm 이상의 피라미드구조를 형성할 수 있어 바늘구조의 블랙 실리콘 구조가 가지는 위의 단점들을 극복할 수 있을 것으로 생각되며, 실제 태양전지 제조공정에 적용도 가능한 구조로 여겨진다.

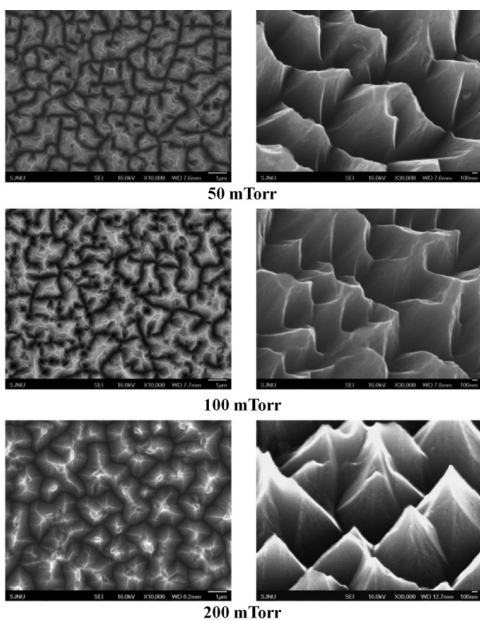


Fig. 4. SEM image according to RIE process pressure (×10K, ×30K).

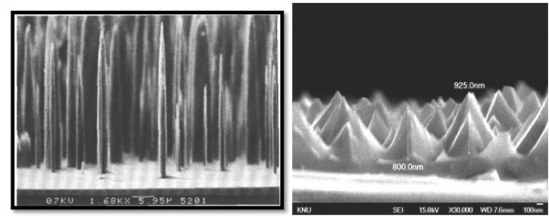


Fig. 5. Comparison of needle like[10] and pyramid structures.

Fig. 6은 표면 처리를 하지 않은 경면(bare) 실리콘과 메쉬를 사용한 RIE 공정으로 형성한 블랙 실리콘의 파장에 따른 반사율을 측정한 그래프이다. 이때 블랙 실리콘 형성은 RF power 200 W, 공정압력 200 mTorr, 공정온도 5 °C, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 15/15 sccm 으로 15분간 RIE 공정하였다. 경면 실리콘의 반사율은 400 nm ~ 900 nm에서 35 % ~ 45 % 이상의 반사율을 가지나 RIE 공정을 수행한 블랙 실리콘 시료는 7 % ~ 10 % 이하의 반사율로 30 % 이상의 반사율 개선을 보였다. 이는 RIE 공정을 수행한 시료의 표면이 검게 변하여 블랙 실리콘이 되면서 반사율이 낮아졌으며, 특히 400 nm ~ 900 nm의 파장에서 반사율이 7 % ~ 8 %로 10 % 이하의 균일한 수치를 보였다.

피라미드 구조의 사이즈가 약 1 μm 이므로 sub-wavelength structures(SWS)가 되고, 이러한 경우에 피라미드 구조의 굴절률은 기판 굴절률 값에서 공기 굴절률 값까지 기울기를 가지며 줄어 들게 된다. 이러한 굴절률 감소는 약 1 μm 사이즈의 텍스처링구조에서 굴절률 값이 줄어 들게 되는 요인이 된다[11].

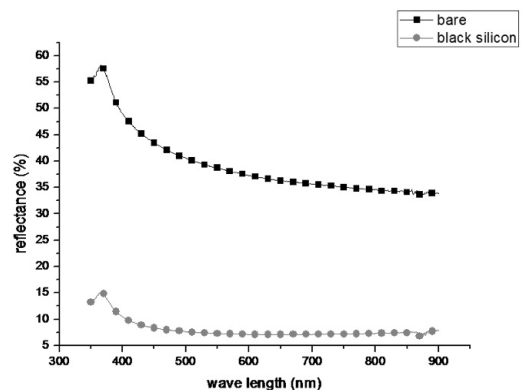


Fig. 6. Reflectance comparison of bare sample and black silicon sample.

Fig. 7은 RIE로 블랙 실리콘을 형성한 시료에 반사방지막을 형성하여 파장에 따른 반사율을 측정한 그래프이다. 반사 방지막은 광의 세기가 가장 높은 600 nm 파장 대역에서 가장 낮은 반사율을 얻도록 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 공정으로 750 Å 올렸다. 블랙 실리콘을 형성하지 않은 경면(bare) 시료는 파장 600 nm 근처에서 낮은 반사율을 가졌으나 그 외의 영역에서는 10 % 이상의 높은 반사율을 보였으며, 특히 350 nm ~ 450 nm의 파장대역의 반사율이 개선되지 않았음을 보여주고 있다. 블랙 실리콘을 형성한 시료의 경우, 반사율은

반사방지막을 형성하기 전의 7% - 8% 보다 더욱 낮은 2% 대의 균일한 반사율을 가졌으며, 특히 350 nm ~ 400 nm의 파장대역의 반사율이 5%이하로 개선되었음을 보여주고 있다. 낮은 반사율은 태양전지의 단락전류( $I_{sc}$ )를 증가시켜 우수한 태양전지 특성을 보일 것으로 예상된다.

RIE에 의해 형성된 블랙 실리콘의 표면이 실제 태양전지 제조에 적용가능성을 확인하기 위하여 일반적인 태양전지 제조공정을 한 후 표면 상태를 SEM 사진으로 확인 하였다. Fig. 8은 태양전지 제조공정을 한 후의 표면을 측정된 SEM 사진이다. 그림에서 A 영역은 확산공정을 거친 광 흡수 영역이고 B 부분은 Ag 전극을 형성했던 부분의 SEM 사진이다. 그림에서와 같이 공정을 거친 후에도 피라미드구조가 원래의 모양보다는 무더졌지만 제 모양을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 메쉬를 사용한 RIE로 형성한 피라미드 구조의 블랙 실리콘은 태양전지 제조공정에 적용 가능함을 알 수 있었다. 또한, 피라미드와 피라미드 사이의 Ag의 파우더가 접촉하여 태양전지 제작 시 직렬저항도 감소시킬 것으로 예상된다. 추후 태양전지 제작을 위한 확산공정, 전극 형성 공정, passivation 공정 등의 피라미드형 블랙실리콘에 대한 적합한 태양전지 제조공정의 개발이 필요할 것으로 여겨진다.

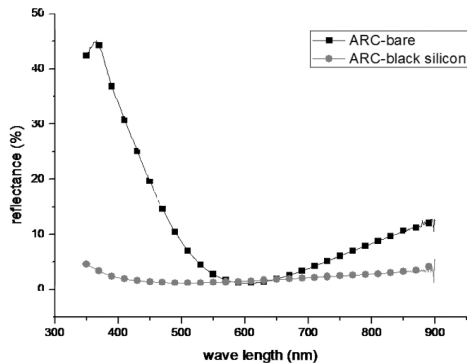


Fig. 7. Reflectance comparison of bare sample and black silicon sample after anti-reflectance coating.

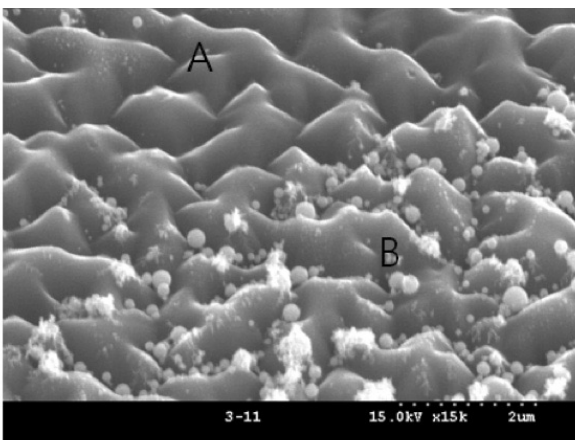


Fig. 8. SEM image of etched surface after solar cell process.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기존의 습식 식각을 이용한 표면 텍스처링과 grass/바늘 구조의 블랙 실리콘 표면 텍스처링의 단점을 개선하기 위하여 피라미드 구조의 블랙 실리콘을 제작하였다. 금속 메쉬를 RIE 내부에 장착 하고, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>가스를 1:1 비율로 혼합하여 RF power 200 W, 공정압력 50 mTorr ~ 200 mTorr, 공정온도는 5 °C, 공정 시간을 5분 ~ 20분으로 변경하여 피라미드 구조의 블랙 실리콘을 형성하기 위한 최적의 공정 조건을 확인 하였다.

피라미드 구조의 블랙 실리콘 형성은 공정압력에는 크게 영향을 받지 않았으나, 공정시간이 증가할 수록 피라미드 사이즈는 증가하였으며 15 분과 20분에서는 약 1 um ~ 2 um 사이으로 포화되는 경향을 보였다. 블랙 실리콘을 형성한 시료는 7% - 8% 반사율을 가졌으며, 반사방지막을 형성하였을 경우는 더욱 낮은 2% 대의 균일한 반사율을 가졌으며, 특히 350 nm ~ 400 nm의 파장대역의 반사율이 5% 이하로 개선되었다.

피라미드 구조 블랙 실리콘이 실제 태양전지 제조에 적용가능성을 확인하기 위하여 일반적인 태양전지 제조공정에 적용하였다. 태양전지 제조공정 후에도 피라미드 구조는 제 모양을 형성하고 있음을 확인하였다.

따라서 메쉬를 사용한 RIE로 형성한 피라미드형의 블랙 실리콘은 태양전지 제조공정에 적용 가능함을 확인하였으며, 블랙 실리콘의 낮은 반사율은 태양전지의 단락전류( $I_{sc}$ )를 증가시켜 우수한 태양전지 특성을 보일 것으로 생각 된다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2009년도 산학연공동기술 개발사업(No. 00035845)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

#### REFERENCES

- [1] R.B. Bergmann, C. Berge, T.J. Rinke, J. Schmidt, and J.H. Werner, "Advances in monocrystalline Si thin film solar cells by layer transfer", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 74, pp. 213-218, 2002.
- [2] U Gangopadhyay, S K Dhungel, K Kim, U Manna, P K Basu, H J Kim, B Karunagaran, K S Lee, J S Yoo, and J Yi "Novel low cost chemical texturing for very large area industrial multi-crystalline silicon solar cells," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 938-946, 2005.
- [3] Y.H. Lee, J.H. Jo, S.W. Kim, D.Y. Kong, C.T. Seo,

- C.S. Cho, and J.H. Lee, "A study on improving the surface morphology of recycled wafer for solar cells using micro\_blasters", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 19, no. 4, pp. 291-298, 2010.
- [4] Hsiao-Yen Chung, Chiun-Hsun Chen, and Hsin-Sen Chu, "Analysis of pyramidal surface texturization of silicon solar cells by molecular dynamics simulations", *International Journal of Photoenergy*, vol. 2008, Article ID 282791, pp. 1-6, 2008.
- [5] Toshiki Yagi, Yukiharu Uraoka, and Takashi Fuyuki, "Ray-trace simulation of light trapping in silicon solar cell with texture structures", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, pp. 2647-2656, 2006.
- [6] Henri Jansen, Meint de Boer, Johannes Burger, Rob Legtenberg, and Miko Elwenspoek, "The black silicon method H: The effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches", *Microelectronic Engineering*, vol. 27, pp. 475-480, 1995.
- [7] Jinsu Yoo, Gwonjong Yu, and Junsin Yi, "Black surface structures for crystalline silicon solar cells", *Materials Science and Engineering B*, pp. 333-337, 2009.
- [8] J Yoo, Kyunghae Kim, M Thamilselvan, N Lakshminarayn, Young Kuk Kim, Jaehyeong Lee, Kwon Jong Yoo, and Junsin Yi, "RIE texturing optimization for thin c-si solar cells in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma", *Journal of physics d: applied physics* vol. 41, pp. 125-205, 2008.
- [9] Kyoung-soo Lee, Man-HyoHa, JongHwan Kim, and Ji-Weon Jeong "Damage-free reactive ion etch for high-efficiency large-area multi-crystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 pp. 66-68, 2011.
- [10] Henri Jansen, Meint de Boer, Rob Legtenberg, and Miko Elwenspoek J. "The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control", *Micromech. Microeng.* vol. 5, pp. 115-120, 1995.
- [11] S. Chattopadhyay, Y.F. Huang, Y.J. Jen, A. Ganguly, K.H. Chen, and L.C. Chen, "Anti-reflecting and photonic nanostructures," *Materials Science and Engineering*, vol. R 69, pp. 1-35, 2010.



조 준 환(Jun Hwan Jo)

- 2008년 전남대학교 반도체학과(공학사)
- 2010년 경북대학교 전자전기컴퓨터학부 석사과정



공 대 영(Dae Young Kong)

- 2005년 경북대학교 센서공학과 (공학석사)
- 2007년 경북대학교 전자전기컴퓨터학부 박사수료



조 찬 섭(Chan Seob Cho)

- 1987년 경북대학교 공과대학 전자공학과 (공학사)
- 1990년 경북대학교 대학원 전자공학과 (공학석사)
- 1994년 경북대학교 대학원 전자공학과 (공학박사)
- 1995 ~ 2008년 상주대학교 전자전기공학부 교수
- 2008년 경북대학교 산업전자전기공학부 교수
- 관심분야 : MEMS, Sensor/Actuator, Solar cell, 반도체공정기술, SOI 제어.



김 봉 환(Bong Hwan Kim)

- 1996년 경북대학교 전자공학과(공학사)
- 1999년 서울대학교 전기컴퓨터공학부(공학석사)
- 2005년 서울대학교 전기컴퓨터공학부 (공학박사)
- 2009년~현재 대구가톨릭대학교 전자공학과 전임강사
- 주관심분야 : MEMS/NEMS, 반도체공정, MEMS actuator, probe card, test socket, LED cooling용 heat sink, LED를 이용한 식물재배



**배 영 호(Young Ho Bae)**

- 1984년 경북대학교 전자공학과(공학사)
- 1986년 경북대학교 전자공학과(공학석사)
- 1993년 경북대학교 전자공학과(공학박사)
- 1987년~1996년 포항산업과학연구원 책임연구원
- 1996년~현재 위덕대학교 전자공학과 교수
- 관심분야 :SOI 기술(SOI MOSFET, SOI 방사선센서), 반도체소자의 전기적 특성 분석



**이 종 현(Jong Hyun Lee)**

- 1972년 경북대학교 공과대학 전자공학과 (공학사)
- 1976년 경북대학교 대학원 전자공학과 (공학석사)
- 1981년 프랑스 그레노블국립공대(INPG) (공학박사)
- 1982년 경북대학교 전자전기컴퓨터학부 교수