

# 금 나노입자 촉매를 이용한 단결정 실리콘의 전기화학적 식각을 통한 무반사 특성 개선

고영환 · 주동혁 · 유재수\*

경희대학교 전자전파공학과, 용인 446-701

(2011년 11월 14일 받음, 2012년 1월 3일 수정, 2012년 3월 13일 확정)

금 나노입자 촉매를 이용한 전기화학적 식각법에 의해 실리콘 표면에 짧은 시간의 효과적인 텍스처링을 통한 나노구조를 제작하여 무반사 특성을 조사하였다. 실험을 위해, 열증발증착법과 급속열처리법을 이용하여 단결정 실리콘 표면에 20 nm에서 150 nm 크기의 금 나노입자를 형성하였고, 습식식각을 위해 금 나노입자가 코팅된 실리콘을 과산화수소와 불화수소가 포함된 식각용액에 1분 동안 담가두었다. 전기화학적 습식식각을 확인하기 위해, 금 나노입자가 코팅된 실리콘을 음극으로 각각 -1 V와 -2 V의 전압을 인가하여 식각깊이와 반사율 스펙트럼을 비교하였다. 태양광 스펙트럼(air mass 1.5)을 고려하여 태양가중치 반사율을 계산한 결과, 전압을 인가하지 않고 식각된 실리콘 표면의 반사율이 25.8%인 반면, -2 V의 전압을 인가하여 8.2%로 반사율을 크게 줄일 수 있었다.

주제어 : 금 나노입자 촉매, 전기화학 식각법, 텍스처링, 실리콘 태양전지, 무반사 특성

## I. 서 론

태양광을 효과적으로 흡수할 수 있도록 실리콘 표면에서 일어나는 반사손실을 감소시키기 위한 기술은 결정질 실리콘 태양전지의 효율을 개선하기 위해 매우 중요한 기술로써 다층박막(multi-thin films), 텍스처링(texturing), 광결정(photonic crystals), 서브파장구조(subwavelength structures) 등 다양한 연구가 진행되어왔다 [1-5]. 그 중 다층박막을 이용한 반사방지막 기술은 정확한 박막의 두께조절, 두 물질간의 열적 불일치, 적절한 물질 선택의 단점을 가지고 있다. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 광결정 또는 서브파장구조를 통해서 효과적인 반사방지막을 제작하기 위한 연구에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 서브파장구조는 입사되는 빛의 파장보다 작은 주기를 갖고 있어, 표면에서 일어나는 Fresnel 반사 손실을 크게 줄일 수 있기 때문에 매우 뛰어난 표면 무반사 특성을 나타낼 수 있다 [6]. 하지만 이러한 서브파장구조는 나노크기의 패터닝(patterning)과 리소그래피 공정을 포함한 복잡한 제작공정을 필요로 한다. 한편, 습식식각을 통한 표면 텍스처링 기술은 제작공정이 비교적 단순하고 대면적인 공정이 가능하기 때문에 태양광 소자 및 광전자소자의 응용에 매우 유용하게 이용할 수 있다 [7-9]. 일반

적으로 실리콘 텍스처링은 수산화칼륨(KOH)이나 수산화나트륨(NaOH)으로 혼합된 알카라인 식각용액을 이용하거나, 불화수소(HF)나 질산(HNO<sub>3</sub>) 혼합된 식각용액을 사용하여 각각 단결정 실리콘과 다결정 실리콘에 이용되고 있다. 그 중, 금속 나노입자를 촉매로 이용한 습식 식각법은 단결정 실리콘 표면의 선택적 식각을 통해 서브파장구조를 제작하거나 나노선(nanowires) 등을 제작할 수 있어 활발한 연구가 진행되어 왔다 [10-12]. 이러한 방법은 일반적으로 금속 나노입자를 전기화학증착법이나, 금속 이온이 포함된 용액을 사용하거나, 불화수소 수용액과 혼합하여 단결정 실리콘 표면에 형성시켜 식각한다 [10,12]. 하지만, 금속 나노입자들의 크기나 분포를 제어하기 어려운 뿐만 아니라, 우수한 무반사 특성을 갖기 위해서는 긴 습식식각시간이 필요하다. 본 연구에서는 열증발증착법(thermal evaporation)과 급속열처리법(rapid thermal annealing)을 이용해서 금속 나노입자들을 자발적으로 형성시켰다. 이 경우, 나노입자의 크기나 분포를 제어할 수 있는 장점을 갖는다 [13]. 또한, 전기화학 식각을 통해서 짧은 시간의 단순한 공정을 통해 효율적인 무반사 특성을 갖는 단결정 실리콘을 제작할 수 있었다.

\* [전자우편] jsyu@khu.ac.kr

## II. 실험방법

실리콘(100) 기판을 아세톤, 메탄올, 탈이온수(de-ionized water)로 초음파 세척한 후, 금 박막을 실리콘 기판 위에 열증발증착법으로 형성하였다. 열증발증착기(thermal evaporator)를 이용한 공정은 99.999% 순도의 금 펠릿(pellet)을 소스로 사용하여,  $3 \times 10^{-6}$  Torr 진공 상태에서 증발증착율을 0.5 Å/s로 유지하여 진행하였다. 약 5 nm 두께의 금 박막을 균일하게 증착하기 위해 20 rpm의 속도로 시료를 회전시키면서 100 초 동안 공정을 수행하였다. 이후, 열적 비젯음(thermal dew-

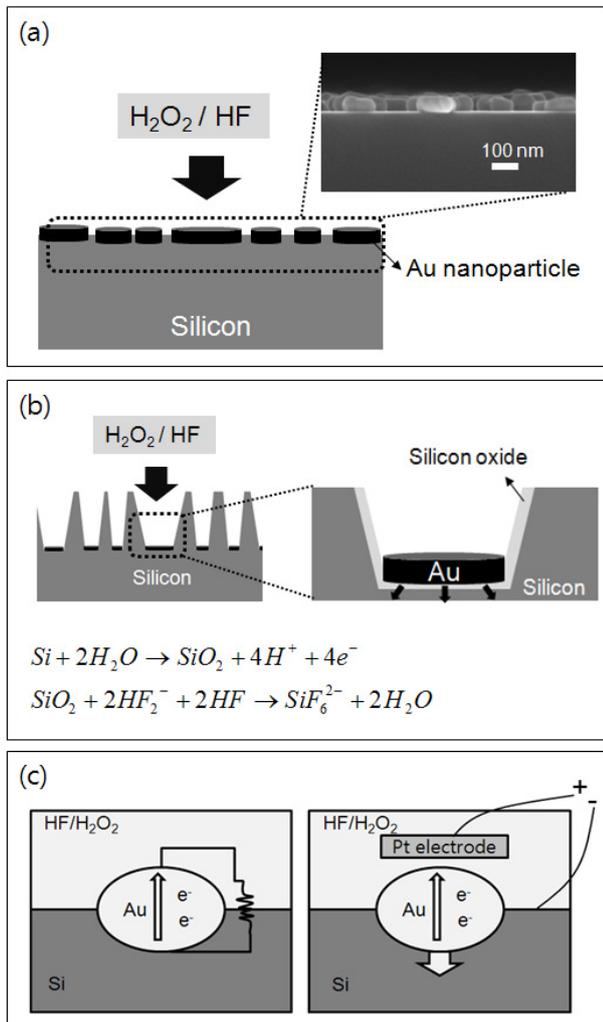
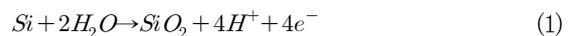


Figure 1. Schematic diagram of the fabrication process for Au nanoparticle-assisted chemical etching of Si: (a) preparation of Au nanoparticle coated Si substrate, (b) chemical reaction of Au nanoparticle-assisted chemical etching and (c) effect of electrochemical etching.

etting) 현상에 의해 실리콘 표면위에 금 나노입자를 형성하기 위해 급속열가열장치를 이용하였으며, 질소( $N_2$ ) 가스를 주입하여 500°C에서 5분 동안 시료를 열처리하였다. 식각용액을 만들기 위해, 200 mL의 물에 48% 함유된 불화수소 용액과 30%가 함유된 과산화수소 용액을 각각 4.5 M과 0.5 M을 상온에서 혼합하였다. 금 나노입자가 코팅된 실리콘 기판에 일정한 직류전압을 인가하기 위해 백금(Pt) 전극에는 양극으로 시료에는 음극으로 정전압 전원공급기를 사용하여 -1 V와 -2 V의 전압을 인가하였으며, 1분 동안 식각용액에 담가두었다. 전기화학식각 후, 금 식각용액(etchant solution)을 이용하여 남아있는 금 나노입자를 제거하였다. 그리고 시료를 꺼내 흐르는 물에 세척하여 질소가스로 건조시켜 표면 텍스처링 처리된 실리콘 시료를 제작할 수 있었다. 식각된 형태와 깊이를 관찰하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope: FE-SEM)을 사용하였으며, 각 시료의 반사스펙트럼을 얻기 위해 확산반사율(diffuse reflectance)을 고려하여 총반사율(total reflectance)을 측정하였다. 이를 위해, 적분구(integrating sphere)를 장착한 UV-vis-IR (ultraviolet-visible-infrared) spectrophotometer를 사용하였다.

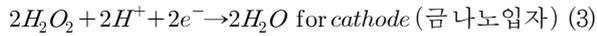
## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 금 나노입자를 촉매로 이용하여 습식식각을 통해 실리콘 표면의 선택적 식각을 설명한 개략도이다. Fig. 1(a)의 FE-SEM 사진에서 보듯이 실리콘 표면위에 금 나노입자들이 불규칙하게 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있다. 열증발증착법과 급속열처리법을 이용한 열적 비젯음현상을 통해 20 nm에서 150 nm 크기, 두께는 약 50 nm에서 80 nm의 금 나노입자들을 형성할 수 있었다. 이러한 시료를 과산화수소와 불화수소가 혼합된 식각용액을 이용해 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 선택적으로 식각할 수 있다. 일반적으로 식각용액과 실리콘의 화학적인 반응식은 다음과 같다.



식 (1)에서 보는 바와 같이 실리콘과 물과의 화학적 반응에 의해 이산화규소( $SiO_2$ ) 산화물이 형성되고, 식 (2)와 같

이 불화수소와 결합하여 수용성 물질인  $H_2SiF_6$ 로 형성되어 식각이 이루어지게 된다. 여기서 금 나노입자를 촉매로 이용할 경우 식 (3)에서 음극(cathode)으로 작용하여 보는 바와 같이 과산화수소가 수소와 전자와 함께 물로 바뀌게 되어 실리콘 내부로 식각이 진행 된다 [14,15].



따라서 Fig. 1(b)에서 보듯이 금 나노입자주위에 이산화

규소 산화물이 형성되고 불화수소에 의해 용해되어 선택적으로 식각이 이루어지게 된다. 여기서 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 금 나노입자가 코팅된 실리콘 표면과 식각용액에 음의 바이어스(negative bias)를 인가할 경우, 식 (3)에서와 같이 음극으로 작용하는 금 나노입자와 식 (1), (2)에서와 같이 실리콘에서 일어나는 화학반응에서 전자의 이동을 원활히 할 수 있어 식각속도를 높일 수 있다.

Fig. 2(a)는 금 나노입자가 형성된 실리콘 표면을 나타내는 FE-SEM 사진이다. FE-SEM 사진에서 보는 바와 같

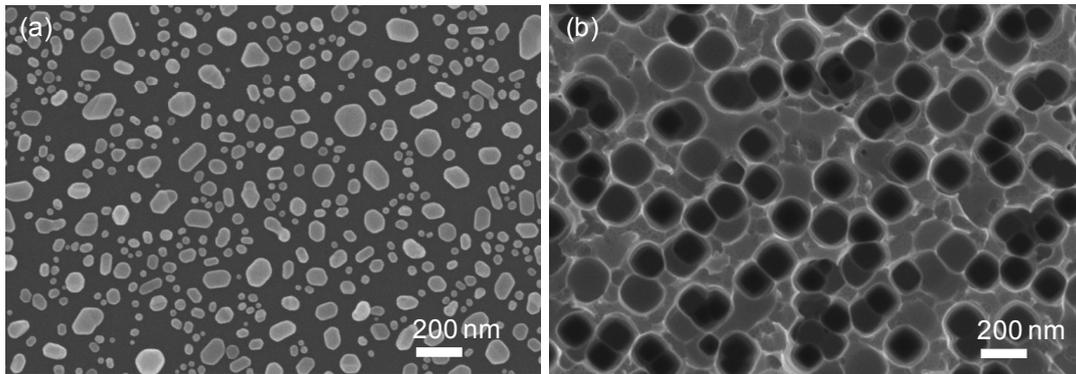


Figure 2. Top-view FE-SEM images of (a) the thermally dewetted Au nanoparticles on Si substrate and (b) the etched surface of Si by the Au assisted-chemical etching.

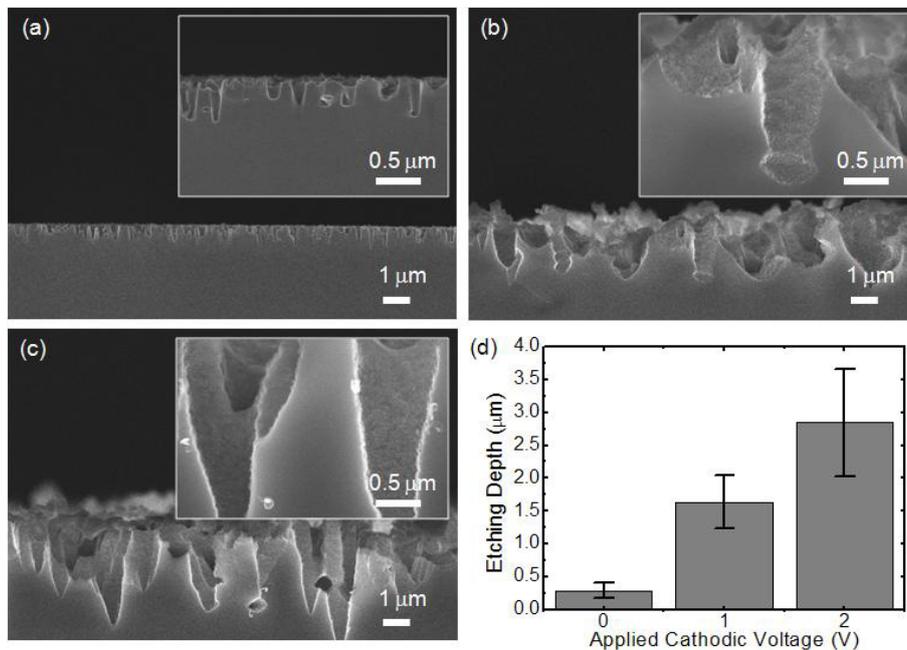


Figure 3. Cross-sectional FE-SEM images for the etched Si by (a) Au assisted-chemical etching for 1 min and by Au assisted-electrochemical etching at applied cathodic voltages of (b) -1 V and (c) -2 V. The insets of Fig. 3(a)-(c) show the magnified FE-SEM images. The etching depth of the corresponding samples is shown in Fig. 3(d).

이 열적 비젯음현상을 통해 금 나노입자가 불규칙하게 형성 되는 것을 알 수 있으며, 약 20 nm에서 150 nm 크기 나노 입자가  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  면적에 약 80~100개 정도가 밀집 되어 있다. 또한 금 나노입자가 분포되어 있는 형태로 선택 적인 식각이 이루어졌음을 알 수 있었다. 이러한 금 나노입 자를 촉매로 이용한 습식식각은 시료에 음극으로 전압을 인 가할 경우, 식 (3)에서의 화학적 반응을 크게 일으켜 식각의 효율을 높일 수 있어 무반사 특성을 개선할 수 있다.

Fig. 3(a)는 1분 동안 습식식각으로 텍스처링된 실리콘 기 판의 단면 FE-SEM 사진을 나타내고, Fig. 3(b)와 3(c)는 -1 V와 -2 V의 음극전압을 인가해서 1분 동안 전기화학식각으 로 텍스처링된 실리콘 기판의 단면 FE-SEM 사진들을 각각 나타낸다. 각각의 시료에 대한 식각깊이(etching depth)는 Fig. 3(d)에 나타나 있다. 각각의 FE-SEM 사진을 비교해보 면, 시료에 인가된 음극 전압이 습식식각의 효율을 높이는 것 을 확인할 수 있었다. 이는 음극 전압이 증가할수록, 금 나노 입자의 촉매가 더욱 활발해져 화학적 반응이 빨라져서 짧은 시간동안 실리콘 표면으로부터 깊게 침투하여 식각이 이루어 졌기 때문이다. Fig. 3(d)에서 확인할 수 있듯이, -2 V의 음 극전압을 인가한 결과 1분 동안 식각된 깊이가  $0.29 \mu\text{m}$ 에서  $2.84 \mu\text{m}$ 로 크게 증가하였다. 이러한 증가된 식각깊이는 무 반사 특성을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

Fig. 4는 실리콘 기판, 금 나노입자 촉매를 이용해 습식 식각된 실리콘 그리고 -1 V와 -2 V의 음극전압을 인가하여

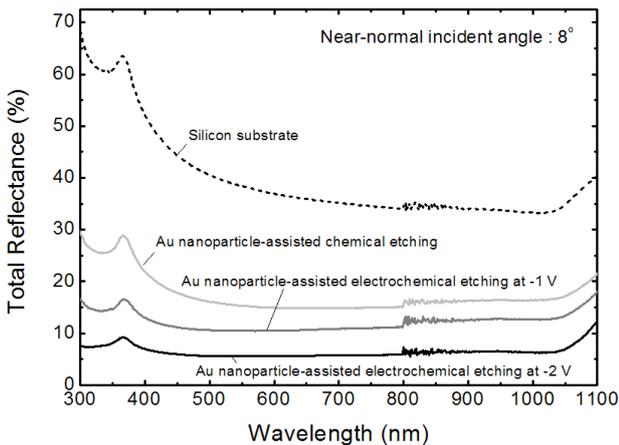


Figure 4. Measured reflectance spectra of the Si substrate and the etched Si by Au assisted-chemical etching for 1 min and the etched Si by Au assisted- electrochemical etching at applied cathodic voltages of -1 V and -2 V.

습식식각된 실리콘을 300~1,100 nm의 파장범위에서 측정 된 반사스펙트럼을 나타낸다. 각각의 시료는  $8^\circ$ 의 입사각으 로 빛을 조사하였으며, 적분구를 이용하여 반사율을 측정하 였다. 각각의 반사스펙트럼에서 800~900 nm의 파장영역 에서 요동곡선(fluctuation curve)은 300 nm에서 800 nm 의 파장영역에서의 광전증배관(photomultiplier tube)이 800 nm에서 1,100 nm의 파장영역에서의 인듐갈륨비소 (InGaAs) 광검출기로 광검출소자가 바뀌면서 나타나는 현 상이다. 실리콘의 반사스펙트럼 곡선에서 볼 수 있듯이 가 시광 영역에서 반사율이 40%로 매우 높은 반면, 습식식각 에 의해 텍스처링된 실리콘이 300~1,100 nm의 넓은 파장 영역에서 효과적으로 감소된 반사특성을 나타냄을 알 수 있 다. 또한 시료에 음극으로 인가한 전압이 높을수록, 300~ 1,100 nm의 파장영역에 걸쳐 반사율이 더욱 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 기존의 습식식각으로 텍스처링한 실리 콘에 비해 짧은 시간의 식각공정으로 반사율을 효과적으로 낮출 수 있었다 [16]. 이러한 개선된 무반사 특성은 결정질 실리콘 태양전지에서 효과적으로 빛의 흡수율을 증가시킬 수 있기 때문에 소자의 효율을 크게 향상시킬 수 있다. 또 한, Fig. 3(c)에서 볼 수 있듯이 식각깊이가 크고, 표면거칠 기가 매우 크기 때문에 빛의 경로를 길게 하여 소자 내에서 광포획(light trapping)을 증가시킬 수 있어 태양전지의 성 능을 개선할 수 있다 [17,18].

실리콘 태양전지의 무반사 특성을 알아보기 위해, 다음 식에서 주어진 바와 같이 태양광 스펙트럼을 고려하여 가중

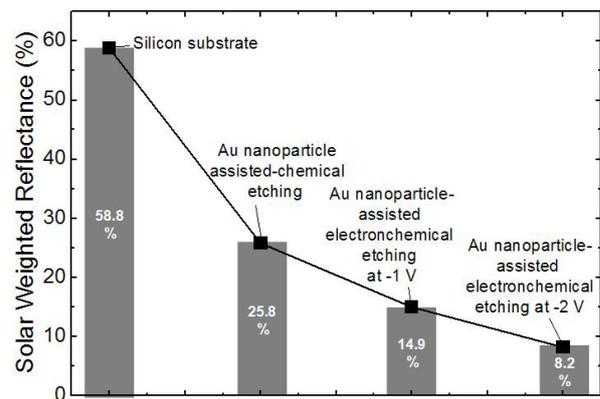


Figure 5. Calculated solar weighted reflectances of the Si substrate and the etched Si by Au assisted-chemical etching for 1 min and the etched Si by Au assisted- electrochemical etching at applied cathodic voltages of -1 V and -2 V.

평균한 태양가중치 반사율(solar weighted reflectance,  $R_s$ )을 각각 측정된 시료의 반사스펙트럼 측정값을 이용하여 계산하였다.

$$R_s = \frac{\int_{\lambda=300nm}^{\lambda=1100nm} R(\lambda) N_{photon}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda=300nm}^{\lambda=1100nm} N_{photon}(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

여기서  $R(\lambda)$ 은 반사스펙트럼을 나타내며,  $N_{photon}(\lambda)$ 은 태양광스펙트럼(air mass 1.5)에서의 파장에 대한 광자의 수를 나타내고 있다. Fig. 5는 300~1,100 nm의 파장 범위에서 계산된 각각의  $R_s$ 값을 나타낸다. 실리콘 기판의 경우,  $R_s$ 값은 58.8%로 매우 높게 나타났으며 이는 태양광의 반 이상을 반사시키기 때문에 매우 낮은 태양광 흡수율을 갖는다. 반면 습식식각으로 텍스처링된 실리콘일 경우 25.8%로 감소된  $R_s$ 값이 얻어졌으며, -2 V의 음극전압을 인가하여 습식식각된 실리콘의 경우  $R_s$ 값을 8.2%까지 감소시킬 수 있었다.

#### IV. 결 론

실리콘 표면위에 금 나노입자를 형성하여, 습식식각의 촉매로 이용하여 선택적으로 식각할 수 있었으며, 시료에 음극으로 전압을 인가할 경우 촉매가 활발해져 화학반응을 가속시켜 더욱 효과적으로 실리콘을 식각할 수 있음을 관찰할 수 있었고, 또한 이는 무반사 특성을 효과적으로 개선할 수 있음을 확인하였다. 금 나노입자는 열증발증착법과 급속열처리법을 이용한 열적 비젯음현상을 통해 제작하였으며, 이러한 공정방법은 금 박막의 두께와 열처리 온도와 시간에 의해 금 나노입자의 형상을 제어할 수 있을 것으로 기대된다. 습식식각을 위해 과산화수소와 불화수소가 혼합된 식각용액을 사용하여, 시료에 -2 V의 음극전압을 인가한 결과 1분 동안 식각된 깊이가 2.84  $\mu\text{m}$ 로 크게 증가하였으며, 300~1,100 nm의 넓은 파장영역에 걸쳐 낮은 반사율을 얻을 수 있었고, 결과적으로  $R_s$  값을 8.2%까지 크게 감소시킬 수 있었으며, 이러한 결과는 기존의 텍스처링 방법에 비해 짧은 시간의 식각공정으로 실리콘 표면에 효과적인 무반사 특성을 얻을 수 있음을 나타낸다. 이러한 실리콘 표면의 텍스처링을 통한 나노구조 제작과 무반사 특성은 실리콘 태양전지의 응용에 유용할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0003857).

#### 참고문헌

- [1] T. J. Gim, B. J. Lee, and P. K. Shin, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 341 (2010).
- [2] M. F. Schubert, F. W. Mont, S. Chhajed, D. J. Poxson, J. K. Kim, and E. F. Schubert, *Opt. Express* **16**, 5290 (2008).
- [3] W. Śmigaj, B. Gralak, R. Pierre, and G. Tayeb, *Opt. Lett.* **34**, 3532 (2009).
- [4] E. B. Grann, M. G. Moharam, and D. A. Pommet, *J. Opt. Soc. Am. A* **12**, 333 (1995).
- [5] H. Sai, Y. Kanamori, K. Arafune, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **15**, 415 (2007).
- [6] Y. M. Song, S. J. Jang, J. S. Yu, and Y. T. Lee, *Small* **6**, 984 (2010).
- [7] D. Qi, N. Lu, H. Xu, B. Yang, C. Huang, M. Xu, L. Gao, Z. Wang, and L. Chi, *Langmuir* **25**, 7769 (2009).
- [8] T. Oh, *J. Korean Vacuum Soc.* **20**, 189 (2011).
- [9] S. Yae, T. Kobayashi, T. Kawagishi, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Sol. Energy* **80**, 701 (2006).
- [10] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Comm.* **5**, 632 (2003).
- [11] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele, *Adv. Mater.* **23**, 285 (2011).
- [12] H. S. Jang, H. J. Choi, B. Y. Oh, and J. H. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, D5 (2011).
- [13] Y. H. Ko and J. S. Yu, *Phys. Status Solidi A* **208**, 2778 (2011).
- [14] N. Megouda, T. Hadjersi, G. Piret, R. Boukherroub, and O. Elkechai, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6210 (2009).
- [15] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R.

- Q. Zhang, S. T. Lee, and N. B. Wong, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4444 (2008).
- [16] J. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, 1168 (2007).
- [17] M. J. Huang, C. R. Yang, Y. C. Chiou, and R. T. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1352 (2008).
- [18] R. Dewan, M. Marinkovic, R. Noriega, S. Phadke, A. Salleo, and D. Knipp, *Opt. Express* **17**, 23058 (2009).

## **Improved Antireflection Property of Si by Au Nanoparticle-Assisted Electrochemical Etching**

Yeong Hwan Ko, Dong Hyuk Joo, and Jae Su Yu\*

*Department of Electronics and Radio Engineering, Kyung Hee University, Yongin 446-701*

(Received November 14, 2011, Revised January 3, 2012, Accepted March 13, 2012)

We fabricated the textured silicon (Si) surface on Si substrates by the electrochemical etching using gold (Au) nanoparticle catalysts. The antireflective property of the fabricated Si nanostructures was improved. The Au nanoparticles of ~20-150 nm were formed by the rapid thermal annealing using thermally evaporated Au films on Si. In the chemical etching, the aqueous solution containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HF was used. In order to investigate the effect of electrochemical etching on the etching depth and reflectance characteristics, the sample was immersed in the aqueous etching solution for 1 min with and without applied cathodic voltages of -1 V and -2 V. As a result, the solar weighted reflectance, i.e., the averaged reflectance with considering solar spectrum (air mass 1.5), could be efficiently reduced for the electrochemically etched Si by applying the cathodic voltage of -2 V, which is expected to be useful for Si solar cell applications.

Keywords : Au nanoparticle catalysts, Electrochemical etching, Texturing, Si solar cells, Antireflective property

\* [E-mail] jsyu@khu.ac.kr