

이중 텍스처 구조를 적용한 선택적 에미터 태양전지의 특성 분석

김창현^{1,2)} · 이종환¹⁾ · 임상우²⁾ · 정재환^{1)*}

¹⁾한국생산기술연구원 광에너지융합연구실용화그룹, 광주광역시, 500-480

²⁾연세대학교 화공생명공학과, 서울특별시, 120-749

Fabrication of Double Textured Selective Emitter Si Solar Cell Using Electroless Etching Process

Changheon Kim^{1,2)} · Jonghwan Lee¹⁾ · Sangwoo Lim²⁾ · Chaehwan Jeong^{1)*}

¹⁾Applied Optics & Energy R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 500-480, South Korea

²⁾Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, South Korea

ABSTRACT: We have fabricated the selective emitter solar cell using double textured nanowires structure. The 40×40 mm²-sized silicon substrates were textured to form the pyramid-shaped surface and the nanowires were fabricated by metal assisted chemical etching process using Ag nanoparticles, subsequently. The heavily doped and shallow emitters for selective emitter solar cells were prepared through the thermal POCl₃ diffusion and chemical etch-back process, respectively. The front and rear electrodes were prepared following conventional screen printing method and the widths of fingers have been optimized. The selective emitter solar cell using double textured nanowires structure achieved a conversion efficiency of 17.9% with improved absorption and short circuit current density.

Key words: Selective emitter solar cell, Si solar cell, Double Texture, Electroless etching

Nomenclature

V_{OC} : open circuit voltage (mV)

I_{SC} : short circuit current (mA)

J_{SC} : short circuit current density (mA/cm²)

FF : fill factor (%)

Subscript

DT : double textured

DTSE : double textured selective emitter

1. 서론

실리콘은 충분한 매장량과 낮은 유해성으로 인해 태양광 산업에서 가장 중요한 물질 중 하나로 분류되고, 따라서 생산

단가를 낮출 수 있는 기회가 주어질 수 있다. 최근, 다양한 분야에서 신재생 에너지의 개발이 진행되고 있기 때문에, 태양광 분야에서의 보다 혁신적인 기술적 발전이 필요한 실정이다. 그러므로 태양전지의 변환효율을 생산단가의 증가 없이 극대화 시키는 것이 핵심이라 할 수 있다.

태양전지의 변환효율을 높이기 위해서는 크게 두 가지 특성이 고려되는데, 이는 광학적 특성과 전기적 특성이다. 태양전지의 광학적 특성을 향상시키기 위해서는 입사광을 최대한 흡수 시키기 위해 시행하는 표면처리가 가장 간단한 방법 중 하나이다. 많은 광학적 특성을 향상 시키기 위한 연구들이 진행되고 있는데 예를 들어 *texturing*¹⁾, *periodic gratings*²⁾, 그리고 다양한 *nano structures*³⁻⁵⁾ 등이 그것이다. 특히 실리콘 나노와이어는 빛 산란효과로 인해 태양광을 효과적으로 수집하기에 좋은 구조이다. 또한 이 구조는 낮은 반사도를 구현할 수 있고, 강한 광대역폭 광학적 흡수를 표면으로부터 이루어 낼 수 있다고 보고되고 있다⁶⁻⁸⁾. 이러한 장점들로 인해 실리콘 나노와이어는 vapor-liquid-solid (VLS) 법⁹⁻¹¹⁾, reactive ion etching (RIE) 법, electrochemical etching 혹은 metal-assisted chemical etching¹²⁻¹⁴⁾ 법 등의 방법으로 제조되고 있다. 이 가운데, metal-assisted chemical etching 법은 낮은 생산단가와

*Corresponding author: chjeong@kitech.re.kr

Received July 14, 2014; Revised July 29, 2014;

Accepted August 18, 2014

간단한 공정으로 인해 주목을 받아왔다. 이 제조법은 실리콘 나노와이어 구조를 값비싼 진공장비 없이 wet-hood 안에서 공정이 해결 되게끔 한다. 또다른 장점으로는 실제적인 크기에 제한이 없다는 것이다¹⁵⁾.

변환효율을 높이기 위한 전기적 특성의 향상을 위한 방법 중 하나는 바로 선택적 에미터 구조를 이용하는 것이다¹⁶⁾. 고도핑된 표면은 상부전극과의 접촉저항을 낮추어 주고, 저도핑 영역, 다시 말해 shallow emitter 영역은 낮은 캐리어의 재결합으로 인해 높은 개방전압(Voc) 낮은 캐리어 손실을 가져올 수 있다.

따라서, 광학적 특성 향상을 위한 metal-assisted chemical etching 과 전기적 특성 향상을 위한 선택적 에미터 구조를 조합하면 효율 향상에 기여할 수 있을 것이다. 본 연구에서는, 피라미드 구조위에 실리콘 나노와이어 구조를 구현시킨 이중 텍스처구조(double textured, DT) 태양전지와 선택적 에미터 구조를 적용한 이중 텍스처 구조(double textured selective emitter, DTSE)를 제조하였다.

2. 실험

2.1 나노와이어 구조 제조

표면의 피라미드 구조와 실리콘 나노와이어 구조는 모두 wet-based 공정으로 텍스처링과 Ag nano particle을 이용한 무전해 식각법으로 제조 되었다. 200 μm 두께의 Chokralsky-grown p-type (100) 실리콘 웨이퍼($\rho=0.5\text{-}3.0 \Omega\text{-cm}$)를 $40\times 40 \text{ mm}^2$ 크기로 잘라 기판을 준비 하였다. 나노와이어 구조는 무전해 식각법을 통하여 제조 되었는데 이는 일반적인 텍스처 공정 후 적용 되었다. 먼저 기판을 4:1 비율의 80°C의 NH_4OH 와 H_2O_2 혼합용액에 10분간 담구어 불순물을 제거 하였다. 그 후 1:10 비율로 물에 희석된 HF 용액에 담구어 산화막을 제거 한 후 2%의 NaOH와 5%의 IPA 용액에 30분간 담구어 표면을 텍스처 처리 하였다. 텍스처 된 기판을 10 mM의 AgNO_3 와 4.8 M의 HF 용액에 1분간 담구어 표면에 Ag particle을 형성 하였으며, 곧바로 4.8 M의 HF와 0.5 M의 H_2O_2 용액에 각각 45, 60, 75, 90초간 담구어 식각하였다. 식각 공정 후 남아있는 Ag particle은 HNO_3 용액에 30초간 담구어 제거되었다.

2.2 선택적 에미터 태양전지 제조

태양전지는 phosphorous oxychloride (POCl_3) 소스와 도핑 퍼니스를 이용하여 도핑하였으며 일반적인 스크린 프린팅법을 이용하여 전극을 형성하였다. 샘플은 860°C의 도핑퍼니스 안에 N_2 , O_2 , POCl_3 가스를 주입하여 30분간 도핑을 실시 하였다. 도핑이 끝난 샘플은 1:10 비율의 HF, HCl 용액에 60

초간 담구어 phosphorus silica glass를 제거하였다. 표면 금속 전극과 접촉이 되는 고도핑 영역은 acid barrier를 도포하여 보호하고 1:200 비율의 HF와 HNO_3 용액에 담구어 에미터 에칭을 실시하였다. 그 다음 입사광의 흡수를 극대화하기 위해 plasma enhanced chemical vapor deposition 을 이용하여 anti-reflection coating (ARC) 박막을 증착 하였다. 본 실험에 적용된 ARC 박막은 80 nm 두께의 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 박막으로 2.1의 굴절율을 가지며, 이는 최적화된 조건으로 보고되어지고 있다¹⁷⁾. 마지막으로 전면과 후면 전극을 각각 Ag와 Al paste를 이용하여 도포 후 소성하여 형성시켰다.

2.3 특성분석

제조된 DT 구조는 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, FEI)을 이용하여 분석 하였다. POCl_3 을 이용한 도핑 후 Secondary ion mass spectrometry (SIMS, CAMECA IMS 7f magnetic sector) measurement 용를 이용한 junction profile의 분석을 시행 하고 four-point probe를 이용하여 도핑 후 식각 전후의 표면을 분석 하였다. Current- voltage (I-V) 특성을 25°C, AM 1.5 G 조건 하에서 solar simulator (WXS-155S-L2, Wacom)를 이용하여 측정하였고, spectral response measurement system (QEX7, PV measurement)을 이용하여 외부양자효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

피라미드 구조위에 형성된 실리콘 나노와이어가 SEM 분석을 통해 Fig. 1에 나타내었다.

Ag particle이 실리콘과 함께 식각용액에 담구어 지면 Ag particle을 통하여 산화제가 확산되어 Ag/Si 계면이 산화되어 와이어 구조를 생성시킨다. 각각 45, 60, 75, 90초 간 식각용액에 담구어 생성된 와이어 중 45 초간 식각한 구조에서 546 nm의 와이어 높이를 보였다. 그러나 식각 시간이 길어질수록 와이어의 높이가 줄어들면서, 반사도 또한 Fig. 2와 같이 낮아지는 경향을 보였다. 반사도가 낮아지는 경향은 식각 시간에 따른 나노와이어의 붕괴로 인한 현상이다.

텍스처된 웨이퍼에 비하여 나노와이어가 형성된 DT 구조 모두 낮은 반사율을 보이며, 특히 45초 동안 식각된 샘플에서 가장 낮은 5.59%의 반사율을 보였다. 이는 나노와이어 구조에 의한 빛의 산란에 따른 현상으로 낮은 반사율에 지대한 영향을 미친다. 나노와이어 구조는 빛의 흡수에는 유리하나, 패터닝 공정은 항상 표면의 결함을 수반하기 때문에 생성된 캐리어의 재결합을 유도 할 수 있다¹⁸⁾. 하지만 광학적인 이득을 가져오기 위해서는 45초의 식각 샘플을 선택하는 것이 보

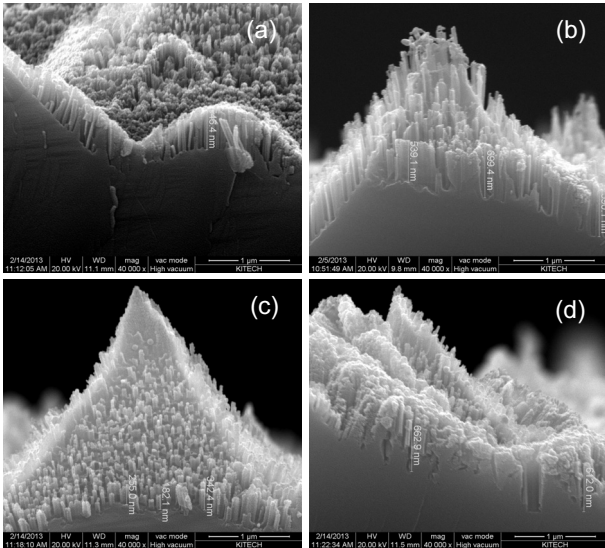


Fig. 1. (a) 45 초, (b) 60 초, (c) 75 초, (d) 90 초의 식각 시간을 갖는 이중 텍스처구조의 SEM 이미지

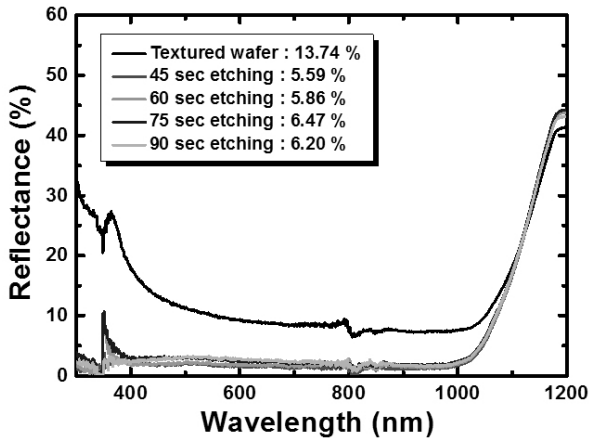


Fig. 2. 식각 시간에 따른 반사도

다 많은 광 전류 생성에 유리하며, 이는 단락 전류 밀도(J_{sc})를 증가시킬 수 있다.

피라미드구조의 텍스처 처리된 웨이퍼와 나노와이어가 형성된 DT, 그리고 도핑 후의 캐리어 수명을 Fig. 3에 나타내었다. 도핑 전 모든 웨이퍼에서 10 μs 의 낮은 캐리어 수명을 보였으나 $POCl_3$ 도핑 후 45초의 식각 시간을 갖는 샘플에서 40 μs 의 캐리어 수명을 보였다. 이외의 샘플들에서는 높은 표면 재결합으로 인하여 비교적 낮은 캐리어 수명을 보이는 것으로 확인하였다.

도핑 공정 이후, 비교적 균일한 에미터가 형성 되었는데, 표면의 면저항이 34.75 Ω/sq 로 측정되었다. 에미터가 강하게 도핑 되었을 때, 전기적 포텐셜의 차이에 의해 V_{oc} 가 향상될 수 있고, 또한 소성 공정 중 발생하는 높은 온도로 부터 에미터의 손상이 방지될 수 있다. 하지만 높은 도핑은 캐리어의 재결합 속도를 늘릴 수 있고, 따라서 I_{sc} 의 손실을 가져올 수

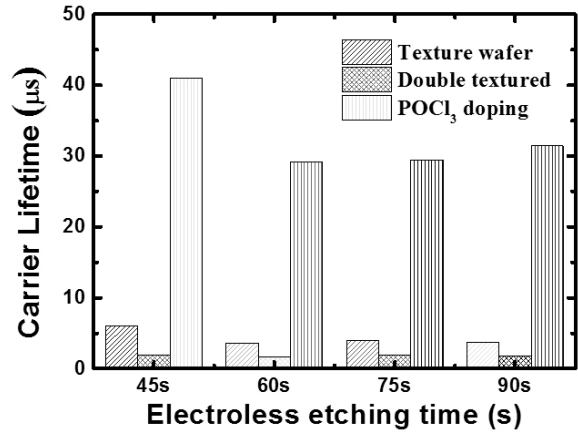


Fig. 3. 각 공정 별 캐리어 수명 변화 추이

Table 1. 에칭 전후 에미터 표면의 면저항

R_{sheet} ($\Omega/sq.$)	Average	Maximum	Minimum	Standard deviation
Heavily doped region	34.75	37.69	32.39	1.28
Etched back region	134.82	148.85	120.33	10.97

있다. 이러한 현상을 최소화 하기 위해, 에미터의 높은 도핑 영역을 선택적으로 식각하였다. 식각 공정은 식각 용액에 담그는 시간에 의해 조절 되었고, 120 Ω/sq 가 고효율의 태양전지에 적합한 면저항이기 때문에²⁰⁾ 샘플은 43초간 에칭 되어 134.82 Ω/sq 의 면저항을 보였다. 다음 Table 1에서 에칭과 관련된 면저항 정보를 나타내었다. 도핑 후 면저항의 표준편차는 1.28로, 균일한 확산이 이루어 졌음을 알 수 있었고, 습식 에칭에 따라 에칭 후 그 값은 10.97로 커졌음을 확인하였다.

전극을 형성시키는 데에 있어 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 크게 두 가지가 고려되어야 한다. 첫 번째로, 수광 면적을 높이기 위해서 핑거의 폭이 최소화 되어야 하고, 두 번째로, 접촉저항을 낮추기 위해 핑거의 단면적은 최대한 넓혀야 한다. 본 연구에서는 세가지의 다른 핑거의 폭을 적용하였으며 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

핑거의 크기에 따른 변환 효율의 계산은 주로 FF와 JSC에 의존한다. 핑거 폭 100, 80, 50 μm 의 FF는 각각 80.2, 78.5, 76.7%를 나타내었다. FF의 감소는 주로 직렬저항의 증가로 인한 것으로 이는 핑거의 폭이 줄어들어 일어난 현상으로 사료된다. 그러나 핑거폭이 줄어들어 따라 JSC는 35.4에서 37.3 mA/cm^2 로 증가 하였으며 이는 입사광의 흡수가 넓어진 표면적에 의해 증가하였기 때문이다.

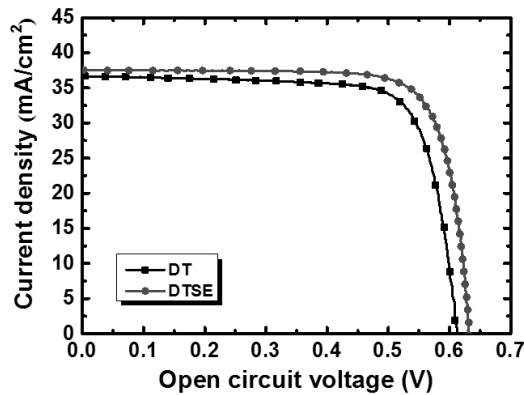
DT와 DTSE 태양전지의 비교를 위한 광 전류-전압 특성을 측정 하였으며 그에 따른 결과는 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2. 핑거 폭에 따른 태양전지 특성 변화

Finger width (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	Eff. (%)	FF (%)
100	35.4	619	17.6	80.2
85	36.2	612	17.4	78.5
50	37.3	628	17.9	76.7

Table 3. DT 및 DTSE 태양전지 특성

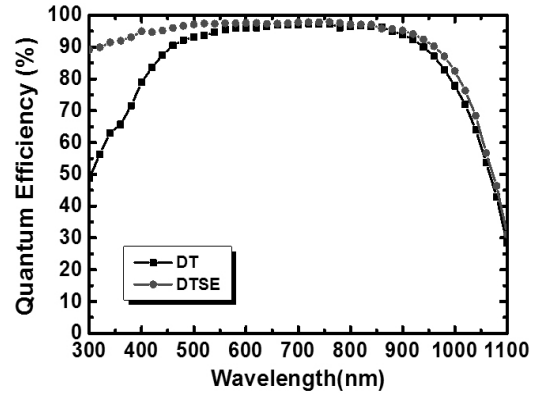
Name	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	Eff. (%)	FF (%)
DT	36.7	613	17.2	76.6
DTSE	37.3	628	17.9	76.7

**Fig. 4.** DT 및 DTSE 태양전지의 IV-curve

DT와 DTSE 태양전지의 변환효율은 각각 17.2 및 17.9%로 측정 되었다. DTSE 태양전지는 높은 도핑농도의 표면을 갖는 DT 태양전지보다 상대적으로 적은 결함을 갖고 있고, 이로 인해 DTSE 태양전지의 개선된 특성이 나타났다. 이는 또한 DTSE 태양전지의 J_{sc} 와 V_{oc} 의 분석을 통해 증명 될 수 있다. 향상된 J_{sc} 는 식각된 표면으로부터 얻어지는 단파장 영역에서의 향상된 양자 효율로 인한 특성이다. 이는 외부양자 효율(EQE) 그래프로 확인 할 수 있으며, Fig. 5에 나타내었다.

DT와 DTSE 태양전지의 변환효율은 각각 17.2 및 17.9%로 측정 되었다. DTSE 태양전지는 높은 도핑농도의 표면을 갖는 DT 태양전지보다 상대적으로 적은 결함을 갖고 있고, 이로 인해 DTSE 태양전지의 개선된 특성이 나타났다. 이는 또한 DTSE 태양전지의 J_{sc} 와 V_{oc} 의 분석을 통해 증명 될 수 있다. 향상된 J_{sc} 는 식각된 표면으로부터 얻어지는 단파장 영역에서의 향상된 양자 효율로 인한 특성이다. 이는 외부양자 효율(EQE) 그래프로 확인 할 수 있으며, Fig. 5에 나타내었다.

DTSE 태양전지의 양자 효율은 전 구간에서 DT 태양전지의 그것 보다 높은 수치를 보였다. 특히 DT 태양전지의 표면 재결합으로 인해 단파장 영역에서 DTSE 태양전지에 비교해 손실을 확인 할 수 있다. 반면에 DTSE 태양전지는 표면에서의 감소된 결합으로 인해 양자 효율이 향상 되었으며 이는 J_{sc} 의 향상으로 이어졌다.

**Fig. 5.** DT 및 DTSE 태양전지의 외부양자효율

4. 결론

본 연구에서는 이중 텍스처 구조를 이용한 선택적 에미터 태양전지를 제조하였다. 광학적인 측면에서, 피라미드 구조 위의 실리콘 나노와이어는 보다 향상된 광 흡수 특성을 가져왔음을 반사도 분석을 통해 확인하였다. 전기적 특성은 선택적 에미터 구조를 통해 향상되었으며 17.9%의 변환효율을 달성 하였다. 또한 DTSE 태양전지의 상부 전극의 핑거 간격 및 두께 가변을 통해 최적의 조건을 통한 향상된 J_{sc} 를 달성 하였다. 실리콘 나노와이어 구조는 보다 향상된 태양전지 특성을 구현하는 데에 큰 가능성을 가지고 있으며, 선택적 에미터 구조의 태양전지는 효율을 향상 시키는 데에 효과적인 공정법으로 판단된다.

References

1. H. Park, S. Kwon, J. Lee, H. Lim, S. Yoon, D. Kim, "Improvement on surface texturing of single crystalline silicon for solar cells by saw-damage etching using an acidic solution" *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 93, pp. 1773-1778, 2009.
2. M. G. Deceglie, V. E. Ferry, A. P. Alivisatos, H. A. Atwater, "Design of nanostructured solar cells using coupled optical and electrical modeling" *Nano Lett.*, Vol. 12, pp. 2894-2900, 2012.
3. Q. Du, C. Kam, H. Demir, H. Yu, X. Sun, "Enhanced optical absorption in nanopatterned silicon thin films with a nanocone-hole structure for photovoltaic applications" *Opt. Lett.*, Vol. 36, pp. 1713-1715, 2011.
4. S. Han, G. Chen, "Optical absorption enhancement in silicon nanohole arrays for solar photovoltaics" *Nano Lett.*, Vol. 10 pp. 1012-1015, 2010.
5. Y. Li, H. Yu, J. Li, S. Wong, X. Sun, X. Li, C. Cheng, H. Fan, J. Wang, N. Singh, P. Lo, D. Kwong, "Novel silicon nanohemisphere-array solar cells with enhanced performance", *Small*, Vol. 7, pp. 3138-3143, 2011.

6. K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S. Lee, J. Zhu, "Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications", *Small*, Vol. 1, pp. 1062-1067, 2005.
7. L. Hu, G. Chen, "Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications", *Nano Lett.*, Vol. 7, pp. 3249-3252, 2007.
8. O. Muskens, J. G. Rivas, R. E. Algra, E. P. A. M. Bakkers, A. Lagendijk, "Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications", *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 2638-2642, 2008.
9. O. Gunawan, S. Guha, "Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 93, pp. 1388-1393, 2009.
10. T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, S. Christiansen, "Silicon nanowire-based solar cells", *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 295203, 2008.
11. J. R. Maiolo III, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, H. A. Atwater, N. S. Lewis, "High aspect ratio silicon wire array photoelectrochemical cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, pp. 12346-12347, 2007.
12. J. Zhu, Z. Yu, G. F. Burkhard, C. Hsu, S. T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, Y. Cui, "Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays", *Nano Lett.*, Vol. 9, pp. 279-282, 2009.
13. V. Sinakov, G. Andra, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S. H. Christiansen, "Silicon nanowire-based solar cells on glass: synthesis, optical properties, and cell parameters", *Nano Lett.*, Vol. 9, pp. 1549-1554, 2009.
14. E. C. Gamett, P. Yang, "Silicon nanowire radial p-n junction solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, pp. 9224-9225, 2008.
15. Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. Boor, U. Gosele, "Metal-assisted chemical etching of silicon: a review", *Adv. Mater.*, Vol. 23, pp. 285-308, 2011.
16. E. Lee, K. Cho, D. Oh, J. Shim, H. Lee, J. Choi, J. Kim, J. Shin, S. Lee, H. Lee, "Exceeding 19% efficient 6 inch screen printed crystalline silicon cells with selective emitter", *Renew. Energ.*, Vol. 42, pp. 95-98, 2012.
17. J. Schmidt, M. Kerr, "Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 65, pp. 585-591, 2001.
18. D. R. Kim, C. H. Lee, P. M. Rao, I. S. Cho, X. Zheng, "Hybrid Si microwire and planar solar cells: passivation and characterization", *Nano Lett.*, Vol. 11, pp. 2704-2708, 2011.