

고품질 polysilicon/tunneling oxide 기반의 에미터 형성 공정에서의 Auger 재결합 조절 연구

이희연¹⁾ · 홍수범²⁾ · 김동환^{1)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울특별시, 02841

²⁾에너지시스템공학과, 고려대학교, 서울특별시, 02841

Study on Auger Recombination Control using Barrier SiO₂ in High-Quality Polysilicon/Tunneling oxide based Emitter Formation

Huiyeon Lee¹⁾ · SuBeom Hong²⁾ · Donghwan Kim^{1)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Korea

²⁾Green School Graduate School of Energy and Environment (KU-KIST), Korea University, Seoul, 02841, Korea

Received March 12, 2024; Revised June 18, 2024; Accepted June 18, 2024

ABSTRACT: Passivating contacts are a promising technology for achieving high efficiency Si solar cells by reducing direct metal/Si contact. Among them, a polysilicon (poly-Si) based passivating contact solar cells achieve high passivation quality through a tunnel oxide (SiO_x) and poly-Si. In poly-Si/SiO_x based solar cells, the passivation quality depends on the amount of dopant in-diffused into the bulk-Si. Therefore, our study fabricated cells by inserting silicon oxide (SiO₂) as a doping barrier before doping and analyzed the barrier effect of SiO₂. In the experiments, p⁺ poly-Si was formed using spin on dopant (SOD) method, and samples were fabricated by controlling formation conditions such as existence of doping barrier and poly-Si thickness. Completed samples were measured using quasi steady state photoconductance (QSSPC). Based on these results, it was confirmed that possibility of achieving high V_{oc} by inserting a doping barrier even with thin poly-Si. In conclusion, an improvement in implied V_{oc} of up to approximately 20 mV was achieved compared to results with thicker poly-Si results.

Key words: Passivating contact, Double side TOPCon, Boron doping, Doping barrier, SiO₂, Auger recombination, Parasitic absorption, Spin-on dopant (SOD)

Subscript

Polysilicon (poly-Si)
Tunnel oxide (SiO_x)
Silicon oxide (SiO₂)
Spin on dopant (SOD)
Quasi-steady-state photoconductance (QSSPC)
Tunnel oxide passivating contact (TOPCon)
Silicon hetero junction (SHJ)
Back surface field (BSF)
Amorphous silicon (a-Si)
Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)

1. 서론

태양광을 이용한 신재생 에너지 발전은 지속 가능한 저탄소 배출 사회를 구현하기 위한 주요 기술 중 하나로 이 중 결정질 실리콘을 기반으로 하는 태양전지는 안정성과 신뢰성면에서 우수한 성능을 보여주고 있다. 이에 따라 고효율 실리콘 태양전지의 연구는 계속해서 활발히 진행되고 있으며 특히, 높은 개방 전압 (V_{oc})을 달성하기 위해 재결합 손실을 최소화하는 구조를 개발하는 연구가 중점적으로 이루어지고 있다^{1, 2)}.

결정질 실리콘 태양전지에서 가장 많은 재결합 손실이 일어나는 곳 중 하나는 금속 전극과 Si 사이의 직접적인 접촉 영역이다³⁾. 금속 전극과 Si 사이에는 수많은 계면 결함이 존재하며 이 결함으로 인해 캐리어들이 전극으로 이동할 때 재결합이 발생

*Corresponding author: donghwan@korea.ac.kr

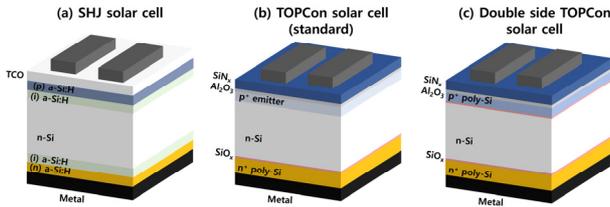


Fig. 1. Passivating contact structures (a) SHJ solar cell (b) TOPCon solar cell (c) Double side TOPCon solar cell

하며 이로 인해 개방 전압 및 전체 소자의 성능이 저하된다. 따라서 결정질 실리콘 태양전지에서의 핵심 연구과제는 전극과 실리콘 사이의 접촉 영역을 최소화하여 재결합 손실을 최소화하는 것이다⁴⁾.

Passivating contact은 이러한 접촉 영역을 완전히 없앴 후 금속 전극과 실리콘 사이에 계면의 결함을 줄일 수 있도록 얇은 패시베이션 박막과 하나의 캐리어만 전극에 선택적으로 전달할 수 있도록 도핑 된 박막을 삽입하여 캐리어 선택성을 높인 구조이다. Passivating contact이 활용된 고효율 실리콘 태양전지 구조로는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 대표적으로 amorphous Si (a-Si)을 사용한 SHJ 또는 HIT cell⁵⁾이라 불리는 구조와 poly-Si 및 SiO_x를 사용한 TOPCon⁶⁾ 구조 및 POLO⁷⁾ 구조 등이 있다.

a-Si막을 이용한 SHJ 태양전지는 진성 a-Si막(i-poly-Si)을 사용하여 계면을 패시베이션시키고 도핑 된 a-Si막을 이용하여 전극에 선택적으로 캐리어를 전달하면서 높은 패시베이션 특성을 가질 수 있었고 26.7%의 높은 효율을 달성하였다⁸⁾. 하지만 재료 특성 상 고온에서 열처리가 불가능하기 때문에 저온 공정만 가능하며 캐리어 전도를 위해 transparent conduction oxide (TCO) 막을 필요로 하기 때문에 대량 생산에 적합하지 않다.

때문에 고온 공정이 가능하여 대량생산에 있어서 유리한 poly-Si막을 이용한 태양전지 구조인 tunnel oxide passivated contact (TOPCon) 태양전지와 polycrystalline on oxide (POLO) 태양전지가 차세대 태양전지 구조로 각광받고 있다^{9, 10)}. 그 중 Fraunhofer ISE에서 개발한 TOPCon 태양전지는 lab-scale에서는 25.7%¹¹⁾의, 대면적으로는 25.1%¹²⁾의 SHJ과 비슷한 수준의 고효율을 보고하였다.

TOPCon 구조에서 26% 이상의 고효율을 얻는 방법의 핵심은 보론 에미터와 전면 전극의 접촉 영역에서의 재결합을 줄이는 것이다^{13, 14)}.

따라서 후면뿐만이 아니라 전면에서도 재결합을 줄이기 위한 double side TOPCon 태양전지 구조가 제시되었다^{15, 16)}. 해당 구조는 전극과 Si 사이에 얇은 터널링 산화막(SiO_x)과 함께 도핑 된 polysilicon (poly-Si)막이 에미터 및 back surface field (BSF)로 삽입되었기 때문에 SiO_x의 뛰어난 계면 패시베이션 특성과 도핑 된 poly-Si막의 전계효과 및 캐리어 선택성 능력으로 Al-BSF, p-PERC과 같은 다른 태양전지 구조에 비해 높은 개방 전압을 얻을 수 있는 가능성이 있다.

다만, double side TOPCon 태양전지 구조는 전극과 bulk-Si 간의 직접적인 접촉영역을 완전히 없앴으로써 높은 V_{oc}를 얻을 수 있지만, poly-Si에서 발생하는 기생흡수 문제로 인해 단락 전류(J_{sc})가 저하되는 단점을 가지고 있다¹⁷⁾. 특히 빛을 직접적으로 흡수하는 전면에 위치한 boron doped poly-Si에서의 기생흡수는 태양전지 효율의 큰 영향을 끼친다¹⁸⁾. 따라서 해당 구조의 태양전지를 제작할 때의 핵심은 얇은 poly-Si을 사용하여 기생흡수를 최소화하면서도 높은 패시베이션 품질을 유지하는 것이다.

얇은 poly-Si을 태양전지 전면에 적용하는 방법에는 두 가지가 있다. 첫 번째 방법은 두꺼운 poly-Si을 증착 및 도핑 한 뒤 etch-back 공정을 통해 도핑 된 poly-Si을 에칭함으로써 얇은 층을 얻는 방법이다. 이 방법은 두꺼운 poly-Si이 도핑과정 중 bulk-Si으로 과도핑 되는 것을 막아주는 장점을 가지고 있어 널리 사용되는 방법이다^{19, 20)}.

두 번째 방법은 초기에 얇은 poly-Si을 증착한 후 도핑을 진행하는 것이다. 이 방법은 초기에 poly-Si 증착 후 바로 도핑을 진행하므로 poly-Si이 도펀트가 Si으로 과도핑 되는 것을 막아주지 못하기에 Auger 재결합으로 인해 V_{oc}가 크게 감소하는 문제가 존재한다²¹⁾.

이 때, 보론 도핑 된 poly-Si은 인이 도핑 된 poly-Si에 비해 에칭 속도가 도펀트 농도에 큰 영향을 받는다²²⁾. 따라서 첫 번째 방법을 사용할 경우, poly-Si의 두께를 정확하게 조절하는 것이 어려워지기 때문에 본 연구에서는 두 번째 방법을 이용하여 poly-Si의 기생흡수를 최소화하면서도 poly-Si의 도펀트 조절 효과를 얻기 위해 얇은 poly-Si막을 증착시킨 후 도핑 배리어로써 SiO₂막을 추가로 증착하여 Auger 재결합을 최대한으로 억제하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Czochralski 방법을 통해 성장시킨 n-type 결정질 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 사용한 웨이퍼의 두께 및 비저항은 각각 180 μm, 1-2 Ω·cm였다. 웨이퍼를 Saw damage etching (SDE) 공정으로 표면을 평탄화시킨 후 RCA 공정 방식으로 클리닝함으로써 웨이퍼 표면의 불순물을 제거하였다. 이후 터널링이 가능한 얇은 산화막을 증착하기 위해 H₂O₂ 용액을 사용하여 습식 산화 방식으로 1.2 nm의 SiO_x를 성장시켰으며, 순차적으로 low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) 장비를 이용하여 약 600°C의 온도에서 SiH₄ 가스를 이용하여 샘플 표면에 i-poly-Si막을 약 50 nm의 두께로 증착시켜 샘플을 준비하였다. 이때 증착된 i-poly-Si은 600°C의 온도에서 증착되었기 때문에 비정질에 가까운 상을 가진다.

도핑 배리어인 SiO₂는 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 장비를 통해 N₂O 및 SiH₄ 가스(1:1)를 사용하여 i-poly-Si 위에 100 nm 두께로 증착하였다. 이후 Filmtronics 사

의 B155 source를 표면에 도포시킨 뒤 스핀 코터 장비를 통해 5000 rpm에서 15초 동안 급속으로 회전시킴으로써 소스를 균일하게 코팅해주었다. 그 후 핫플레이트에서 200°C에서 10분 동안 건조함으로써 소스의 유기물을 제거한 뒤 퍼니스 장비를 이용하여 N₂ 분위기에서 950°C 10분 조건에서 열처리를 진행함으로써 도핑 및 poly-Si의 결정화를 완료하였다.

열처리 후 보론 도핑 된 폴리실리콘 위의 boron silicate glass (BSG) 및 native oxide를 제거하기 위해 HF 용액(SAMCHUN, 48.8-49.2%)에 20분 동안 담궈막을 지웠으며, 이후 수소화 공정을 통해 추가적인 패시베이션 공정을 진행하였다. 수소화 공정은 Al₂O₃ 10 nm 및 SiN_x 100 nm 증착 후 혼합 가스(N₂:H₂ = 95:5) 분위기에서 300°C에서 약 45분 동안 열처리함으로써 완료되었다. 실험 순서도 및 모식도는 Fig. 2를 통해 확인할 수 있다.

이후 poly-Si/SiO_x 에미터의 특성을 평가하기 위해 패시베이션 품질의 영향을 주는 요소인 (1) poly-Si의 결정화 특성 (2) 도핑 조건에 따른 프로파일 특성(in-diffusion 깊이 및 poly-Si의 도핑 농도에 따른 전계 효과)을 확인해봄으로써 패시베이션 특성을 분석하였다.

poly-Si의 결정화 특성은 transmission electron microscope (TEM) 및 X-ray diffraction (XRD) 측정을 통해 열처리 전후에 따른 결정화 여부를 확인하였으며, 도핑 후 프로파일 및 그에 따른 패시베이션 품질은 secondary ion mass spectrometry (SIMS) 측정 및 QSSPC 장비를 통해 측정하였으며 이를 통해 도핑 배리어가 고효율의 poly-Si/SiO_x 에미터를 제작하는데 도움이 되는 지를 확인하였다.

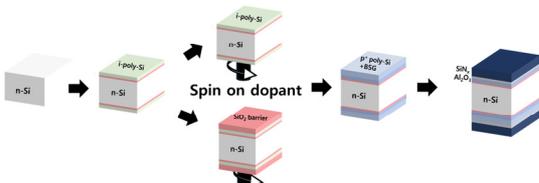
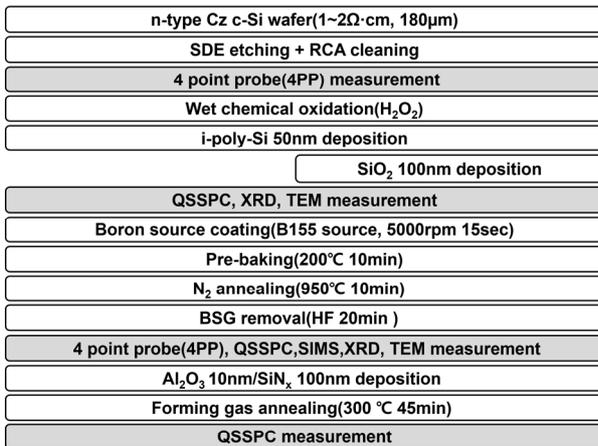


Fig. 2. Experimental procedures to fabricate p+poly-Si contact samples

3. 결과 및 고찰

3.1 poly-Si 결정화

도핑 된 poly-Si막을 열처리 하게 되면, poly-Si이 결정화 되면서 표면 패시베이션 특성이 증가하지만, 동시에 도펀트가 poly-Si 박막으로부터 bulk-Si 기판으로 in-diffusion 되기 때문에 Auger 재결합을 최소화 시키면서도 poly-Si은 결정화 시키는 것이 중요하다. 따라서, poly-Si의 패시베이션 품질을 최대화시키기 위해서는 적절한 열처리 조건을 찾는 것이 중요하다.

Fig. 3은 에미터 형성 조건인 950°C 10분 열처리 공정을 진행하였을 때의 poly-Si의 결정화 특성을 분석하기 위해 열처리 전후에 따른 TEM 및 XRD를 측정한 결과이다.

Fig. 3의 (a-1) 및 (b-1)은 열처리 전후에 따른 샘플의 TEM 사진이며 (a-2) 및 (b-2)는 각각 이를 ImageJ 프로그램을 이용하여

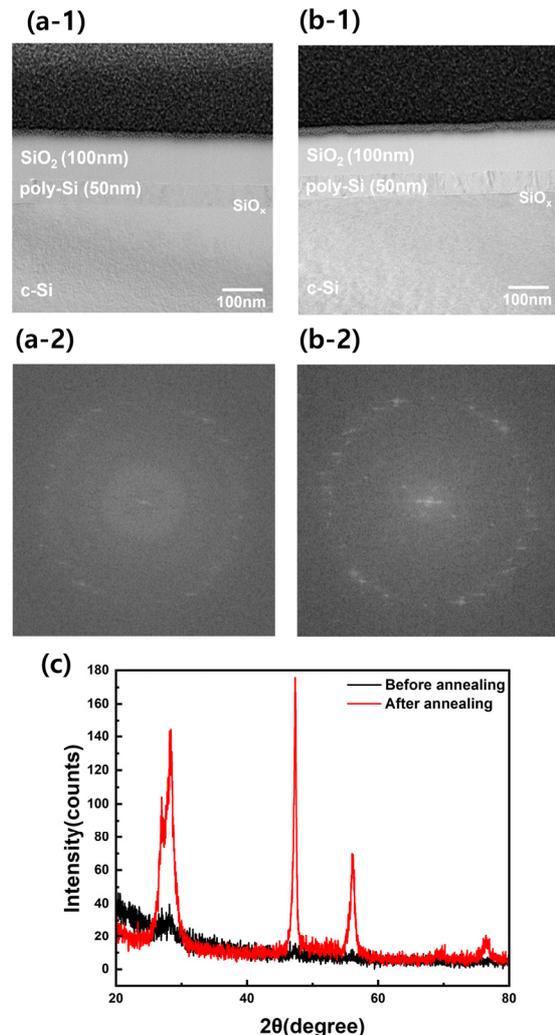


Fig. 3. Crystallization of poly-Si (a-1) TEM images before annealing (a-2) Diffraction patterns of poly-Si before annealing (b-1) TEM images after annealing (b-2) Diffraction patterns of poly-Si before annealing (c) XRD patterns as a function of annealing

poly-Si의 회절패턴을 측정된 사진이다. 이 그림과 Fig. 3(c)의 열처리 전후에 따른 XRD 패턴의 변화를 통해 열처리 공정을 통해 poly-Si이 완전히 결정화 되었음을 확인할 수 있다.

3.2 도핑 배리어 유무에 따른 패시베이션 품질 분석

Fig. 4는 배리어 삽입 유무 및 패시베이션막 조건에 따른 패시베이션 품질을 나타낸 그래프이다. 배리어를 삽입한 샘플은 모두 삽입하지 않은 샘플에 비해 약 50 mV이상의 iV_{oc} 값이 차이나는 것을 알 수 있다.

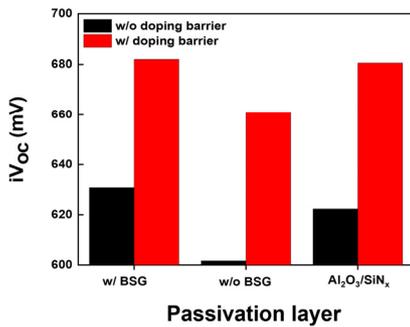


Fig. 4. Implied open circuit voltage of p+poly-Si contact samples as a function of doping barrier and passivation layer

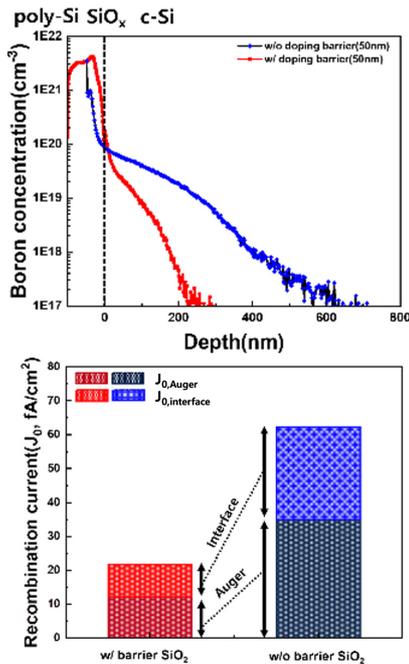


Fig. 5. SIMS data and calculated J_0 values by EDNA2 as a function of doping barrier

Table 1. Composition ratio of recombination current as a function of doping barrier

Sample	Recombination current (fA/cm ²)	
	$J_{0,Auger}$	$J_{0,interface}$
w/o barrier	27.4	35
w/ barrier	9.5	12.2

그리고 BSG를 에칭하기 전 샘플과 HF 용액을 통해 완전히 에칭한 후의 샘플, BSG를 에칭한 후 추가 패시베이션 공정을 진행한 샘플에 따른 poly-Si/SiO_x의 패시베이션 품질을 비교한 결과 패시베이션 막이 존재할 경우 약 20 mV의 iV_{oc} 값의 차이를 확인할 수 있었다.

이를 통해 인이 도핑된 poly-Si/SiO_x와는 다르게, Auger 재결합뿐만 아니라 poly-Si 표면의 재결합을 줄이는 패시베이션 역시 중요하다는 사실을 알 수 있었다. 이는 인이 도핑된 poly-Si/SiO_x와는 달리, 보론이 도핑된 poly-Si/SiO_x에서는 소수 캐리어가 poly-Si 내부에 존재할 수 있기 때문에 Al₂O₃/SiN_x 박막을 이용한 전하를 통한 패시베이션이 효과가 있는 것으로 추정된다.

Fig. 5(a)의 도핑 프로파일을 보면 표면 농도는 배리어의 유무에 상관없이 유사한 값을 보이지만 확산 깊이를 비교해보면 배리어를 삽입할 경우 깊이가 약 400 nm 감소한 것을 알 수 있다.

Fig. 5(b)와 Table 1은 프로파일에 따른 재결합 손실의 구성 비율을 EDNA2 시뮬레이션을 통해 계산한 결과이다. 시뮬레이션 결과, 확산 깊이의 감소로 인해 $J_{0,Auger}$ 값이 27.4 fA/cm²에서 9.5 fA/cm²로 약 33% 감소한 것을 확인할 수 있다.

이를 통해 도핑 배리어 SiO₂가 in-diffusion을 효과적으로 막아주며 그로 인해 Auger 재결합을 효과적으로 억제하는 것을 증명하였다.

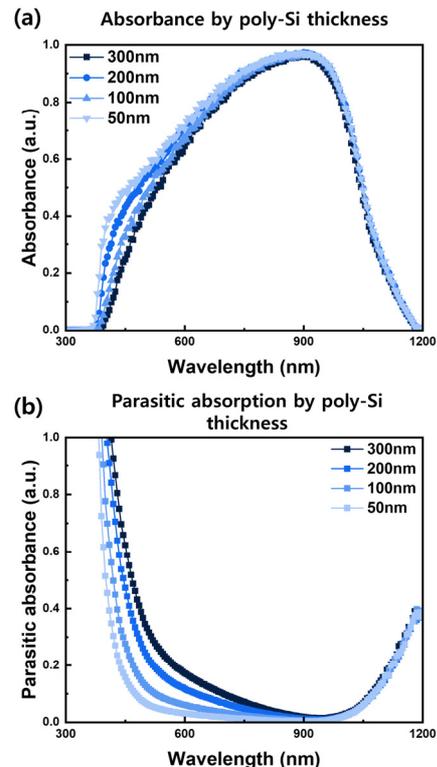


Fig. 6. (a) Bulk-Si absorbance (Sunsolve simulation) (b) parasitic absorption (Sunsolve simulation) as a function of poly-Si

3.3 poly-Si thickness에 따른 기생흡수량 변화

최종적으로 50 nm의 얇은 poly-Si 사용 시, 실제로 기생흡수량을 줄일 수 있는지 확인해보기 위해 poly-Si 두께에 따른 기생흡수량과 그에 따른 absorbance의 변화를 Sunsolve 시뮬레이션을 이용하여 계산하였다.

Fig. 6은 double side TOPCon 구조에서 파장대 별로 bulk-Si의 absorbance값과 poly-Si의 기생흡수값을 나타낸 그래프이다. 전면의 보론 도핑 된 poly-Si이 존재하는 부분인 단파장대에서는 poly-si의 두께가 증가할수록 기생흡수량은 증가하고 그로 인해 si의 absorbance 값이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 고효율 double side TOPCon 구조에서 poly-Si 기반의 passivating contact 에미터를 형성할 때, poly-Si의 기생효과를 최소화 시키기 위해 얇은 poly-Si를 사용하면서도 두꺼운 poly-Si만큼 Auger 재결합을 최소화 시킬 수 있도록 도핑 배리어를 삽입하여 그에 따른 in-diffusion 억제 효과를 확인하였다.

50 nm의 얇은 poly-Si 샘플에서 도핑 배리어를 삽입함으로써 in-diffusion depth를 약 400 nm 감소시킬 수 있었으며 이를 통해 iV_{oc} 가 배리어를 삽입하지 않았을 때에 비해 70 mV 증가한 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로 도핑배리어를 삽입하게 되면 poly-Si의 기생흡수를 최대한 줄이면서도 높은 개방전압을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

References

1. C. Ballif, F.-J. Haug, M. Boccard, P. J. Verlinden, G. Hahn, Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry. *Nat. Rev. Mater.* 7, 597-616 (2022).
2. P.-J. Ribeyron, Crystalline silicon solar cells: Better than ever. *Nat. Energy.* 2, 1-2 (2017).
3. W. Mönch, Metal-semiconductor contacts: electronic properties. *Surface Science.* 299, 928-944 (1994).
4. S. W. Glunz, F. Feldmann, SiO₂ surface passivation layers—a key technology for silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 185, 260-269, doi:10.1016/j.solmat.2018.04.029 (2018).
5. M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, O. Oata, HITTM cells—high-efficiency crystalline Si cells with novel structure. *Progress in photovoltaics: Research and applications.* 8, 503-513 (2000).
6. F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, S. W. Glunz, Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120, 270-274 (2014).
7. U. Römer, R. Peibst, T. Ohrdes, B. Lim, J. Krügener, E. Bugiel, R. Brendel, Recombination behavior and contact resistance of n^+ and p^+ poly-crystalline Si/mono-crystalline Si junctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 131, 85-91 (2014).
8. K. Yoshikawa, W. Yoshida, T. Irie, H. Kawasaki, K. Konishi, H. Ishibashi, K. Yamamoto, Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 173, 37-42 (2017).
9. M. Lu, K. Mikeska, R. K. C. Ni, Y. Whao, F. Chen, X. Xie, C. Zhang, in 2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 0954-0957 (IEEE).
10. M. Lu, K. Mikeska, R. K. C. Ni, Y. Whao, F. Chen, X. Xie, C. Zhang, Screen-Printable contacts for industrial N-TOPCon crystalline silicon solar cells. *IEEE J. Photovolt.* 12, 469-473 (2022).
11. A. Richter, J. Benick, F. Feldmann, A. Rell, M. Hermle, W. S. Glunz, N-Type Si solar cells with passivating electron contact: Identifying sources for efficiency limitations by wafer thickness and resistivity variation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 173, 96-105 (2017).
12. V. Shaw, Pv Magazine Home Page. Available online: <https://www.pv-magazine.com/2021/05/03/longi-sets-topcon-cell-record-of-25-09/> (accessed on 23 November 2022).
13. A. Richter, R. Muller, J. Benick, F. Feldmann, B. Steinhauser, C. Reichel, W. S. Glunz, Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses. *Nat. Energy.* 6, 429-438 (2021).
14. D. K. Ghosh, S. Acharyya, S. Bose, G. Das, S. Mukhopadhyay, A. Sengupta, A detailed theoretical analysis of TOPCon/TOPCore solar cells based on p-type wafers and prognosticating the device performance on thinner wafers and different working temperatures. *Silicon.* 15, 7593-7607 (2023).
15. A. Jain, W.-J. Choi, Y.-Y. Huang, B. Klein, A. Rohatgi, Design, optimization, and in-depth understanding of front and rear junction double-side passivated contacts solar cells. *IEEE J. Photovolt.* 11, 1141-1148 (2021).
16. Y.-Y. Huang, A. Jain, W. J. Choi, K. Madani, Y. W. Ok, A. Rohatgi, in 2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 1971-1976 (IEEE).
17. S. Reiter, N. Koper, R. Reineke-Koch, Y. Larionova, M. Turcu, J. Krügener, R. Peibst, Parasitic absorption in polycrystalline Si-layers for carrier-selective front junctions. *Energy Procedia.* 92, 199-204 (2016).
18. S. Deng, Y. Cai, U. Roemer, F. J. Ma, F. Rougieux, J. Huang, N. Song, Mitigating parasitic absorption in Poly-Si contacts for TOPCon solar cells: A comprehensive review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 267, 112704 (2024).
19. Z. P. Ling, Z. Xin, P. Wang, R. Sridharan, C. Ke, R. Stangl, Double-sided passivated contacts for solar cell applications: An industrially viable approach toward 24% efficient large area

- silicon solar cells. *Silicon Materials*. 89 (2019).
20. H. Park, S. Bae, S. J. Park, J. Y. Hyun, C. H. Lee, D. Choi, D. Kim, Role of polysilicon in poly-Si/SiO_x passivating contacts for high-efficiency silicon solar cells. *RSC Adv.* 9,23261-23266, doi:10.1039/c9ra03560e (2019).
21. H. Park, J. Kim, D. Choi, S. W. Lee, D. Kang, H. S. Lee, Y. Kang, Boron-doped polysilicon using spin-on doping for high-efficiency both-side passivating contact silicon solar cells. *Progress in photovoltaics: Research and applications*. 31, 461-473 (2023).
22. W. L. Yang, C.-Y. Cheng, M. S. Tsai, D.-G. Liu, M.-S. Shieh, Retardation in the chemical-mechanical polish of the boron-doped polysilicon and silicon. *IEEE Electron Device. Lett.* 21, 218-220 (2000).