

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0043564
(43) 공개일자 2024년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/0352 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)

H01L 31/028 (2024.01) H01L 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/035281 (2013.01)

H01L 21/30608 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0122819

(22) 출원일자 2022년09월27일

심사청구일자 2022년09월27일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권태혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

신현오

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

오위환, 정기택

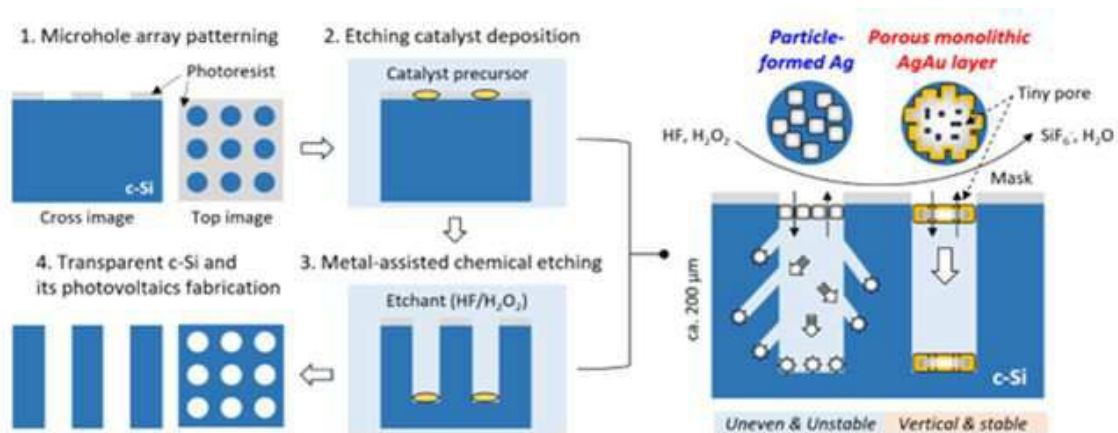
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층 및 이를 이용한 반투명 실리콘의 금속 촉매 화학 식각 방법

(57) 요약

본 발명은 습식 식각시 실리콘 기판 상에 증착되는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층, 이를 이용한 반투명 실리콘의 금속 촉매 화학 식각 방법 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/028 (2024.01)

H01L 31/1804 (2024.01)

(72) 발명자

이강민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

서관용

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345341242

과제번호 2021R1A6A3A01088119

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)

연구과제명 반투명 실리콘 태양전지 상용화를 위한 효과적 습식 식각 전략 : 식각 촉매 성장 제

어 및 패시베이션

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2021.09.01 ~ 2022.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711155481

과제번호 2021M3H4A1A03051390

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발

연구과제명 바이오매스를 이용한 산소 프리 무독성 광전기화학 전자 추출 기술 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

습식 식각시 실리콘 기판 상에 증착되는 촉매에 있어서,

양극성(Amphiphilic) 물질을 이용하여 Ag 전구체 용액으로부터 환원된 다공성 Ag 층; 및

상기 다공성 Ag 층의 외부 표면 상에 패시베이션되는 Au 층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 바이메탈릭 특성을 가지는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극성 물질은 아세토니트릴(Acetonitrile)인 것을 특징으로 하는, 바이메탈릭 특성을 가지는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극성 물질은 습식 식각시 식각액의 침투를 고려함과 동시에 균일한 움직임이 가능하도록 Ag^+ 이온과 실리콘 표면의 상호 작용을 높일 수 있는 것을 특징으로 하는, 바이메탈릭 특성을 가지는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층.

청구항 4

금속 촉매 화학 식각(metal-assisted chemical etching)에 의해 실리콘 기판을 식각하는 방법에 있어서,

실리콘 기판 상에 제1항에 따른 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층을 증착하는 단계; 및

상기 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층이 증착된 실리콘 기판에 식각액을 반응시켜 식각하는 단계;를 포함하고,

상기 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층은

Ag 전구체 용액에 아세토니트릴(AN)을 도입하여 Ag^+ 이온과 상기 실리콘의 표면 간 상호 작용을 제어되어 환원된 다공성 Ag 층에 갈바닉 교체를 통해 상기 다공성 Ag 층의 외부 표면을 Au로 패시베이션하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 반투명 실리콘의 금속 촉매 화학 식각 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 식각액은 HF 및 H_2O_2 을 혼합한 것을 특징으로 하는, 반투명 실리콘의 금속 촉매 화학 식각 방법.

청구항 6

제1항에 따른 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층을 이용하여 식각된 실리콘 기판.

청구항 7

제6항에 따른 식각된 실리콘 기판을 포함하는 반투명 실리콘 태양전지.

청구항 8

제4항 또는 제5항에 따른 금속 촉매 화학 식각 방법에 의해 식각된 실리콘 기판을 포함하는 반투명 실리콘 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 습식 식각시 실리콘 기판 상에 증착되는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층, 이를 이용한 반투명 실리콘의 금속 촉매 화학 식각 방법 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명 태양전지(TPV)는 건물 창문 및 차량과 같은 다양한 응용 분야에 적용될 수 있는 신형 장치이다. 현재, 다양한 유형의 TPV가 개발되었지만 대부분 낮은 전력 변환 효율(PCE) 또는 낮은 안정성으로 어려움을 겪고 있다.

[0003] 최근 이러한 문제점을 극복하기 위해 12.2%의 높은 PCE(평균 가시광선 투과율 20%)와 안정성을 가지는 중성색(neutral-colored) 결정질 실리콘 기반 TPV(c-Si TPV)가 개발되었다. 상기 c-Si TPV의 경우, c-Si에 건식 식각(Dry etching) 공정인 심층 반응성 이온 에칭(deep reactive ion etching, DRIE)을 통해 마이크로 원형 홀 모양의 광투과창(LTW)을 제작하여 모든 가시 파장(350-750 nm)의 투과율을 생성할 수 있다. 또한, LTW 사이의 간격을 정밀하게 조절함으로써 사람의 눈으로 LTW 패턴을 인식하지 못하게 하여 무채색 유리처럼 보이도록 할 수 있다.

[0004] 그러나, 상기 DRIE 공정은 높은 제조 비용을 필요로 하고, 필연적으로 LTW 측면의 플라즈마 유발 표면 손상이 발생하는 문제점이 있었고, 이는 태양전지 상용화에 문제가 되었다.

[0005] 이에, 상기 DRIE 대신에 c-Si와 에칭액의 금속 촉매(예: Ag 및 Au) 사이의 계면에서 산화환원 반응을 사용하는 습식 식각(Wet etching) 공정인 금속 보조 화학 에칭(metal-assisted chemical etching, MACE)은 단순성과 비용 효율성으로 인해 큰 주목을 받고 있다. 상기 MACE는 실리콘 기판/금속 촉매/식각액(Etchant, $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$) 간의 전하전달반응을 통해 실리콘을 SiF_6^- 로 산화시키는 과정으로, 건식 식각 공정의 고비용 및 효율 저하 문제를 해결할 수 있는 적합한 방법이다.

[0006] 그러나, 상기 MACE는 상기 금속 촉매가 무전해 증착에 의해 나노 입자에 증착되어 무작위로 작용(즉, 불균일한 식각)되어 식각된 c-Si에 많은 결함이 발생하는 문제가 있었다.

[0007] 구체적으로, 기존 입자 형태(particle-form)로 성장한 Ag 금속 촉매는 습식 식각 공정 중 불규칙적으로 이동하여, 특히 깊은 두께(200 μm)의 실리콘 식각의 불균일성을 야기할 수 있고, 에칭트 환경에서 화학적 안정성이 낮아 촉매 구조 붕괴가 일어날 수 있다.

[0008] 결과적으로 식각하고자 하는 원형 홀의 균일성 저하 및 결함(Defect)를 만들어 반투명 실리콘 기판 품질 및 이의 태양전지 효율 저하를 가져올 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2022-0008007호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로,

[0011] 본 발명의 목적은 균일한 습식 식각을 위한 다공성 모놀리틱(monolithic) AgAu 촉매를 개발하여 반투명 실리콘 기판 및 이를 포함하는 태양전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 한편으로, 본 발명은

- [0013] 습식 식각시 실리콘 기판 상에 증착되는 촉매에 있어서,
- [0014] 양극성(Amphiphilic) 물질을 이용하여 Ag 전구체 용액으로부터 환원된 다공성 Ag 층; 및
- [0015] 상기 다공성 Ag 층의 외부 표면 상에 패시베이션되는 Au 층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 바이메탈릭 특성을 가지는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매는 식각액(에천트)의 침투를 고려함과 동시에 균일한 움직임이 가능한 다공성 단일 구조체 형태로 제조되어 200 um 이상의 깊은 두께의 실리콘 기판에서 균일하고 연속적인 습식 식각을 구현할 수 있으므로 원형 홀의 균일성 저하 및 결함(Defect) 문제를 해결할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매를 이용하여 불균일한 식각을 억제시켜 고품질 반투명 실리콘 기판을 제조할 수 있으며, 이는 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 습식 식각을 통한 반투명 실리콘 기판 제작 과정 및 촉매에 따른 식각 균일성 개선 효과를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 무전해 증착(Electroless deposition) 과정 및 각 과정에서 나타나는 특성들을 나타낸 도면이다((a) Ag 촉매의 Electroless deposition 과정. (b) Ag 촉매 성장 제어를 위한 기능적 양극성 물질 및 구조에 따른 특성. (c) 기능적 양극성 물질 도입에 따른 Ag^+ 이온과 실리콘 표면 간의 상호작용 증가. (d) 기능적 양극성 물질 후보군 도입 후 Ag 촉매 구조체 분석).
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 AN의 기능에 의한 다공성 단일체 Ag 층의 형성 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층의 Galvanic replacement 반응을 통한 패시베이션(캡슐화) 공정(a) 및 다공성 모놀리틱 원소분석 결과(b-d)를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 반투명 실리콘 태양전지 및 실리콘 기판과 태양전지의 효율을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시형태에 따른 바이메탈릭 특성을 가지는 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층은,
- [0021] 습식 식각시 실리콘 기판 상에 증착되는 촉매에 있어서,
- [0022] 양극성(Amphiphilic) 물질을 이용하여 Ag 전구체 용액으로부터 환원된 다공성 Ag 층; 및
- [0023] 상기 다공성 Ag 층의 외부 표면 상에 패시베이션되는 Au 층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 반투명 실리콘의 금속 촉매 화학 식각 방법은,
- [0025] 금속 촉매 화학 식각(metal-assisted chemical etching)에 의해 실리콘 기판을 식각하는 방법에 있어서,
- [0026] 실리콘 기판 상에 상기 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층을 증착하는 단계; 및
- [0027] 상기 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층이 증착된 실리콘 기판에 식각액을 반응시켜 식각하는 단계;를 포함하고,
- [0028] 상기 다공성 모놀리틱 AgAu 촉매 층은
- [0029] Ag 전구체 용액에 아세토니트릴(AN)을 도입하여 Ag^+ 이온과 상기 실리콘의 표면 간 상호 작용을 제어되어 환원된 다공성 Ag 층에 갈바닉 교체를 통해 상기 다공성 Ag 층의 외부 표면을 Au로 패시베이션하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명은 기존 입자 형태의 Ag로 인해 불균일하고 불안정한 식각 공정을 i) 구조적 개선 및 ii) 성분적 개선을 통해 균일하고 연속적인 습식 식각을 구현하고 고품질의 반투명 실리콘 기판을 제조할 수 있는 것을 특징으로

한다.

[0031] 구체적으로, 본 발명에 따른 다공성 모놀리식 AgAu 층은 i) 아세토니트릴(AN)을 사용하여 Ag를 무전해 증착하는 동안 Ag 이온과 c-Si 표면 사이의 상호 작용을 조절하고, ii) Au 요소를 사용한 순차적 패시베이션에 의해 제조될 수 있다.

[0032] i) 구조적 개선

[0033] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 Ag 이온과 결정 실리콘(c-Si) 사이의 상호 작용을 개선하고 상기 Ag의 환원을 촉진하기 위해 상기 입자 형태의 Ag에 기능적 양극성(Amphiphilic) 물질인 아세토나이트릴(Acetonitrile, AN)을 계면활성제로서 도입함으로써 다공성 Ag 층(layer) 형태로 개선하여 불균일한 식각을 억제할 수 있다.

[0034] 금속 촉매의 무전해 증착(Electroless deposition)은 외부 바이어스 없이 금속 촉매 이온의 화학적 환원에 의해 이루어진다. 무전해 증착을 통한 c-Si 표면의 Ag 성장은 다음과 같다.

[0035] 도 2의 (a)는 Ag 촉매의 무전해 증착 과정을 나타낸 것으로, Ag^+ 이온이 실리콘의 Valence band로부터 전자를 받아 환원되어 성장이 이루어진다. 그러나, 실리콘 표면은 높은 소수성(Hydrophilic)을 띄므로, Ag 전구체 용액(Aqueous 10mM $AgNO_3$ solution)과 친화력이 떨어지게 된다(도 2의 (c) 참조). 그 결과, Ag^+ 이온과 실리콘 표면 간의 상호 작용을 저해하여 국부적인 Ag^+ 의 환원만이 일어나 입자 형태(Particle-form)의 구조체 촉매가 형성되고, 이 과정에서, c-Si과의 농도차이로 인해 부산물로 H_2 기포가 발생한다. 즉, Ag 입자가 개별적으로 작용하여 불균일한 식각을 유발하여 식각된 홀에 많은 결함을 유발하여 c-Si TPV의 성능을 저하시킨다.

[0036] 이 입자 형태의 Ag는 습식 식각 반응에 필요한 에천트의 침투는 용이하나, 불균일하게 움직이기 때문에 200 μm 높이의 균일한 원형 홀을 식각하기에는 부적합하다.

[0037] 따라서, 에천트의 침투를 고려함과 동시에 균일한 움직임이 가능도록 Ag^+ 이온과 실리콘 표면의 상호 작용을 높일 수 있는 아세토나이트릴(Acetonitrile, AN)을 Ag 전구체 용액에 도입할 수 있다(도 2의 (b) 및 (c) 참조). 상기 AN은 c-Si 표면과 AN의 소수성-소수성 상호작용을 통해 c-Si 표면 위에 존재하고, Ag^+ 는 AN과의 배위 결합으로 인해 c-Si 표면에 유리하게 접근하여 Ag^+ 를 효과적으로 환원시키고 다공성 모놀리식 구조를 형성한다.

[0038] ii) 성분적 개선

[0039] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 다공성 Ag 층의 외부 표면을 Au로 패시베이션(passivation)하여 바이메탈 특성을 부여하는 갈바닉 교체를 통해 다공성 모놀리식 AgAu 층 형태로 성분을 개선시킬 수 있다.

[0040] 습식 식각 반응은 H_2O_2 로부터 정공전하(hole)를 받은 Ag 촉매가 실리콘을 SiF_6^- 형태로 산화시키면서 진행된다. 그러나, Ag 또한 정공전하에 의해 이온화가 일어나 구조적 붕괴가 일어나고, 습식 식각의 연속성을 저하시킬 수 있다.

[0041] 따라서, 상기 다공성 Ag의 안정성을 향상시킬 수 있도록 Galvanic replacement 반응(다공성 Ag을 Aqueous 1mM $KAuCl_4$ solution에 침지)을 통해 화학적으로 안정한 물질인 Au로 패시베이션하여 바이메탈릭(bimetallic) 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 본 발명은 20%의 중성 투명도를 나타낼 수 있고, 13.0%의 높은 전력 변환 효율을 달성 가능한 투명 결정질 실리콘 태양전지(c-Si TPV, $Al/SiN_x/Al_2O_3/BSF/Si/emitter/Al$ 마이크로그리드)에 관한 것이다.

[0043] 본 발명에 따르면, 깊고 수직 방향의 금속 보조 화학 에칭(MACE)에 적합한 상기 다공성 모놀리식 AgAu 층을 이용하여 고성능의 중성색 투명 실리콘 광전지(c-Si TPV)를 제조할 수 있다.

[0044] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0045] 실시예 1: MACE를 통한 투명한 c-Si의 제조

[0046] n형 Czochralski Si 웨이퍼(두께 200 μm , 1-3 $\Omega \cdot cm$)를 사용하여 투명한 c-Si를 제조하였다. 마이크로홀 어레이(투과율 20%)는 포토리소그래피 공정을 통해 AZ4330E 포토레지스트(AZ Electronic Materials)를 사용하여 주기

적으로 패턴화하였다. 텅된 c-Si를 Ag 전구체(0-6% AN을 첨가하는 수성 10mM AgNO₃)에 2분 동안 침지하여 Ag 촉매를 침착시켰다. MACE는 구멍이 완전히 관통될 때까지(약 6시간) 실온에서 Ag 촉매 증착된 c-Si를 에칭액(4.8M HF와 0.44M H₂O₂의 혼합물)에 담가 수행하였다. 포토레지스트는 아세톤으로 제거하고 Ag 촉매 잔류물은 희석된 질산과 왕수(aqua regia)로 제거하였다.

[0047] 실시예 2: c-Si TPV의 제조

p-n 접합 및 후면 전계(BSF)는 스핀-온-도펀트 방법에 의해 투명한 c-Si 상에 형성되었다. 도핑 공정 전에, PECVD(Plasma-enhanced Chemical Deposition)를 통해 확산 장벽으로서 마이크로홀 측벽에 SiO₂ 층을 선택적으로 형성하였다. p-n 접합과 BSF를 형성한 후 ALD(Atomic Layer Deposition) 공정을 통해 10nm 두께의 Al₂O₃ 층을 증착하여 표면 재결합을 최소화하였다. 또한, 표면 반사를 줄이기 위해 PECVD를 사용하여 장치 전면 70nm 두께의 SiN_x 층을 형성하였다. 전면 전극은 투과율이 95% 이상인 마이크로그리드 전극을 적용했다. 후면 전극으로 700nm 두께의 은(Ag)을 열증착법으로 증착하였다.

[0049] 실험예 1:

[0050] Ag 촉매 구조가 입자 형태에서 다공성 모놀리틱 층 형태로 개선되었는지 확인하기 위하여 AN의 함량(%)을 다르게 하여 에칭 속도(Etching rate)를 확인하였다.

[0051] 그 결과, 0 vol.% AN(32 μm/h)에 비해 4 vol.% AN(31 μm/h)의 조건에서 다공성의 효과로 에칭의 효과적 침투가 가능해 식각 속도가 잘 유지되는 것을 확인하였다(도 3d). 가장 많은 양의 AN(5 vol.% AN)의 경우, Ag 입자 사이의 과도한 네트워킹이 에칭액의 확산을 방지하기 때문에 에칭 속도(26 μm/h)를 감소시키는 것을 확인하였다.

[0052] 또한, 식각된 Si의 노출된 표면적을 측정하고 AN의 첨가가 촉매 운동을 조절함으로써 결함 부위를 감소시킬 수 있는지 여부를 조사하기 위해 이중층 정전용량(C_{dl}) 측정을 수행하였다.

[0053] 순환 전압 전류 곡선의 수소 흡착/탈착 영역을 얻기 위해 작업 전극으로 다른 기하학(0 및 4 vol.% AN)의 Ag 촉매를 사용하고 전해질로 0.1 M H₂SO₄를 사용하여 MACE를 통해 투명한 c-Si로 구성하였다.

[0054] 도 3e에서 볼 수 있듯이, 모놀리틱의 효과로 균일한 움직임에 따른 습식 식각의 높은 균일성이 식각 후 실리콘 표면적으로 확인되었다. 즉, 마이크로홀 어레이의 동일한 패턴링에도 불구하고 입자 형태(검정)에 비해 다공성 모놀리틱(빨강)에서 더 작은 실리콘 표면적이 계산되었고, 이는 불균일한 식각이 억제되어 그만큼 표면적이 줄어들었다는 것을 의미한다.

[0055] 상기 AN이 다공성 모놀리틱 Ag 층의 형성에 어떻게 기여하는지 확인하기 위해 AN의 양에 따른 접촉각 측정에 의해 c-Si 표면에서 Ag 전구체의 거시적 습윤성을 관찰하였다(도 4f). 부식성이 높고 AN과의 상관 관계가 적기 때문에 Ag 전구체에서 HF를 제외하였고, 접촉각은 5% AN에서 69° 까지 점차 감소하였다. Ag 전구체의 향상된 젖음성은 소수성-소수성 상호작용을 통해 수소화된 Si 표면에 메틸기가 흡착되는 AN의 배향을 의미한다. 대조적으로, cyanide 그룹은 위쪽으로 노출되어 Ag⁺와 결합할 수 있다. AN의 유무에 따른 Ag⁺의 환원전위는 Ag⁺가 AN의 cyanide 그룹과 결합함을 보여주었다.

[0056] 도 3g는 RHE에 대해 1.2V에서 0.0V로 전위를 스위핑함으로써 전해질로서의 Ag 전구체의 선형 스위프 전압전류법(LSV) 결과를 보여준다. 4% AN이 Ag 전구체에 첨가되었을 때, Ag⁺가 AN의 시안화물 그룹과의 배위 결합 형성에 의해 안정화되기 때문에 개시 전위가 0.6V vs. RHE로 음극으로 이동하였다. 이러한 결과는 Ag⁺가 수소화된 Si를 흡착하는 AN과의 배위결합을 통해 c-Si 표면에 유리하게 도달한다는 것을 의미한다.

[0057] 밀도 함수 이론 기반의 이론적 시뮬레이션을 통해 c-Si 표면에 대한 Ag⁺의 열역학적으로 유리한 접근과 함께 Ag⁺, AN 및 c-Si 표면 사이의 예상되는 배열을 확인할 수 있다. 도 3i에서 볼 수 있듯이, Ag⁺가 c-Si 표면에 접근할 때 -0.53 eV의 낮은 결합 에너지(E_b)가 계산되었다. 이는 Ag⁺가 주로 확산을 통해 c-Si 표면에 접근함을 나타낸다. AN 추가의 경우 Ag⁺가 있는 c-Si 표면 위에 위치한다(도 4h). 또한, Ag⁺와의 높은 배위 E_b(-2.26 eV)와 AN의 c-Si 표면에 대한 흡착(-1.98 eV)이 모두 계산되었다. 이것은 Ag⁺와 c-Si 표면 사이의 AN 유도된 높

은 상호 작용을 설명하여 다공성 모놀리식 Ag 층을 생성한다. 이러한 결과는 습윤성 및 LSV와 일치한다.

[0058] 위에서 언급한 AN의 기능과 함께, AN이 두 개의 기본 전하가 환경에서 정전기적으로 상호 작용하는 거리인 Bjerrum length(λ_B)를 통해 Ag^+ 환원에 유리한 환경을 제공한다는 것을 확인하였다. AN은 HF 및 H_2O (각각 7.0 및 7.1 Å)에 비해 약 2배 많은 λ_B (15.6 Å)를 나타냈다. 이는 AN이 풍부한 환경(즉, c-Si 표면 근처)에서 Ag^+ 의 환원이 활발하게 일어난다는 것을 의미한다.

[0059] **실험예 2:**

[0060] 갈바닉 교체(GR)를 수행하여 상기 다공성 모놀리식 Ag 층을 에칭액의 강력한 요소로 알려진 Au로 부동태화하였다. 다공성 단일체 Ag 층의 외부 표면에서 Au 원소 교환은 도 4a와 같이 이들 사이의 표준 전위차에 의해 자발적으로 발생한다. 이 공정은 다공성 모놀리식 Ag 층-증착 c-Si를 Au 전구체(수성 1mM $KAuCl_4$ 용액)에 10초 동안 침지하여 쉽게 수행되고, 결과적인 패시베이션은 에너지 분산 x-선 분광법(EDX)에 의해 확인되었다. 다공성 단일체 층의 윤곽이 관찰되었고(도 4b) Ag와 Au가 9:1의 비율로 공존하는 전체 층에서 Au 원자가 감지되었다(도 4c, d). 더불어 다공성 모놀리식 AgAu를 이용한 습식 식각 결과 가장 낮은 실리콘 표면적(파랑)이 측정되었다.

[0061] 이것은 외부 표면이 Au(즉, 다공성 모노리스 AgAu 층)로 덮인 바이메탈 구조에 기인하며 에칭액 환경에서 Ag의 용해, 재생성에 의한 무분별한 식각을 억제하여 표면적이 줄어들었다는 것을 의미한다. 개선된 구조의 내구성은 고품질의 투명한 c-Si를 생성하는 다공성 모노리스 AgAu 층을 기반으로 하는 MACE 기반 투명 c-Si의 가장 낮은 C_{dl} (도 3e)과 매끄러운 표면에 의해 입증되었다.

[0062] **실험예 3:**

[0063] 상기 다공성 모놀리식 AgAu 층 기반 습식 식각으로 제작한 반투명 실리콘 기관(20% 투과도)으로 태양전지를 제작하였고, 기존 건식 공정을 거친 태양전지 효율과 비교하였다.

[0064] 도 5a의 개략도에서 볼 수 있듯이, 다공성 모노리스 AgAu 층(MACE-A)을 기반으로 MACE를 통해 c-Si TPV를 제조했으며, 유리wa와 같은 중성 색상으로 20% 투과율을 나타내었다(도 5b). 또한, c-Si TPV의 광기전 특성을 평가하기 위해 AM 1.5G 조명에서 전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 얻었다(도 5c). MACE-A를 통한 c-Si TPV는 Ag 입자 및 다공성 단일체 Ag 층을 기반으로 한 MACE 기반 MACE와 비교하여 Voc의 점진적인 개선으로 인해 DRIE(11.5%)를 통한 PCE를 증가하는 13.0%의 PCE를 달성하였다.

[0065] 상기 MACE-A의 가장 높은 PCE를 설명하기 위해 QSSPC(quasi-steady-state photo-conductance)를 사용한 제조 기술에 따라 투명 c-Si의 소수 캐리어 수명과 내재 개방 회로 전압($iVoc$)을 모두 측정하였다(도 5d). 표면 재결합을 최소화하기 위해 투명한 c-Si 위에 10nm 두께의 Al_2O_3 필름을 증착했다는 점은 주목할 만하다. DRIE를 통한 투명 c-Si의 소수 캐리어 수명은 61.1 μs 인 반면, MACE-A는 575.4 μs 의 캐리어 수명으로 이어지며 이는 DRIE보다 9.4배 더 길었다. 또한 MACE-A를 통한 투명 c-Si의 $iVoc$ 은 DRIE를 통한 $iVoc$ 에 비해 약 31.3mV 증가하였다. 투명 c-Si의 캐리어 재결합 영역은 MACE의 장점과 함께 다공성 단일체 AgAu 층에 의한 선택적 에칭으로 인해 효과적으로 감소되었다. 전압의 함수로서의 암전류 밀도(J_{dark})는 도 5e와 같이 MACE-A를 통해 c-Si TPV의 높은 PCE를 지원한다. DRIE와 MACE-A-진행 c-Si TPV의 J_{dark} 값은 역 바이어스 -1V에서 주목할 만한 차이로, 위의 분석 결과에 해당하는 DRIE의 J_{dark} 가 약 7배 더 높다. MACE-A에 의한 제조합 감소는 외부 양자 효율(EQE) 측정 에 의해 뒷받침되는 J_{sc} 의 약간의 증가에도 기여하였다(도 5f).

[0066] 또한, MACE-A에 의한 성능향상과 더불어 DRIE 원가에 비해 매우 경제적인 태양전지의 제작이 가능할 것으로 기대된다. DRIE와 달리 MACE는 Deep Si Plasma Etcher와 같은 고가의 장비를 필요로 하지 않기 때문에 마이크로홀 어레이 제조 공정의 비용을 크게 줄일 수 있다. 따라서, MACE-A는 높은 PCE를 제공할 뿐만 아니라 c-Si TPV의 비용을 혁신적으로 절감할 수 있어 c-Si TPV의 상용화에 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

표 1

[0067]

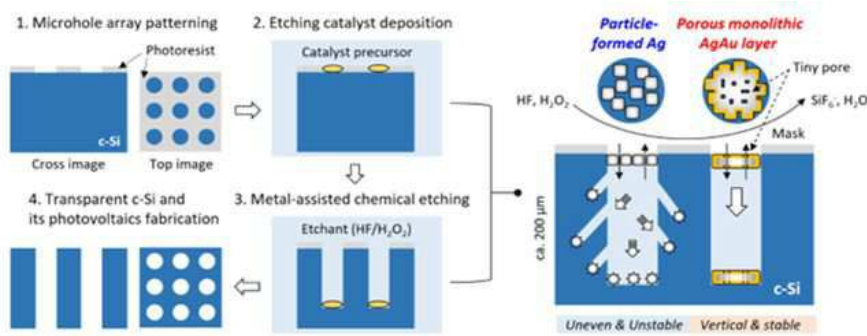
Method	J_{sc} [$mA\ cm^{-2}$]	V_{oc} [mV]	FF [%]	PCE^* [%]
DRIE	27.8 (27.9)	573 (548)	70.4 (71.2)	11.2 (11.5)
MACE-A	28.2 (28.5)	601 (608)	73.9 (75.1)	12.5 (13.0)

[0068] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

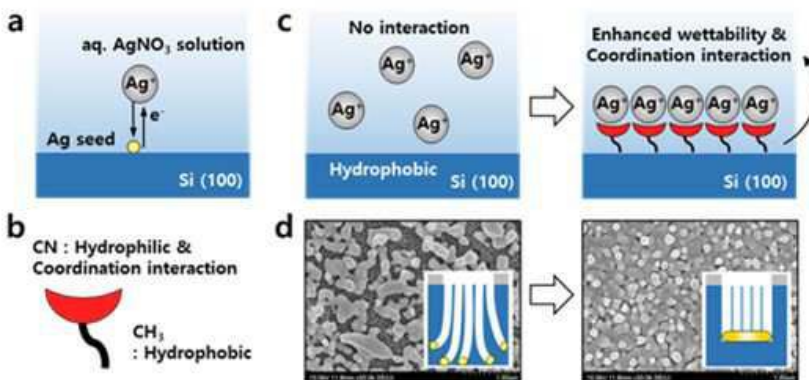
[0069] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

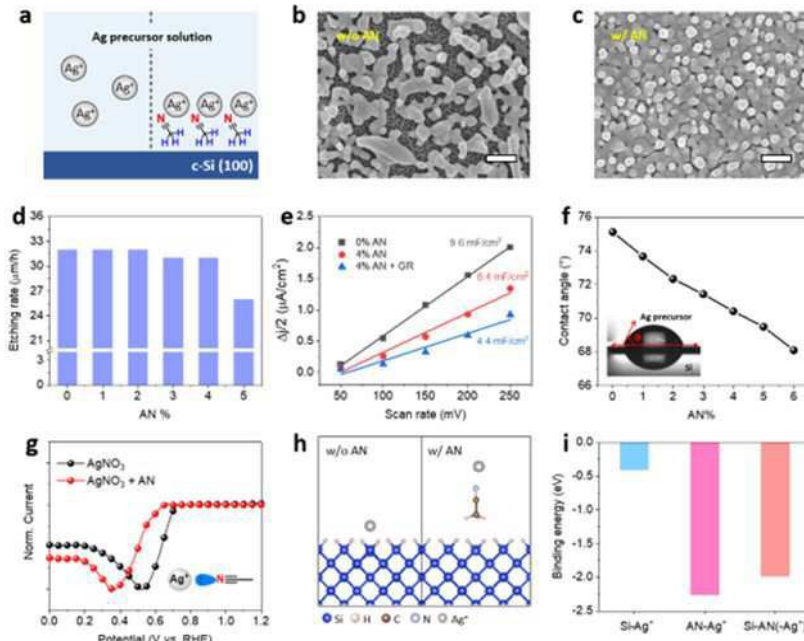
도면1



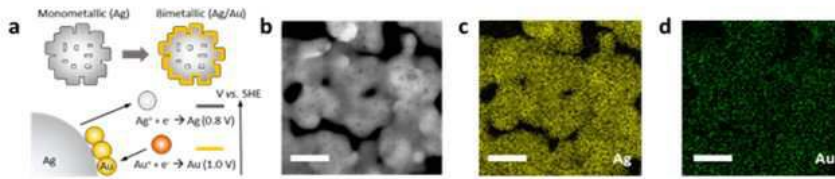
도면2



도면3



도면4



도면5

