

급속 열처리 공정을 이용한 결정질 실리콘 태양전지의 전극 소결 최적화

오병진¹, 여인환¹, 임동건^{1,a}

¹ 한국교통대학교 전자공학과

Co-firing Optimization of Crystalline Silicon Solar Cell Using Rapid Thermal Process

Byoung Jin Oh¹, In Hwan Yeo¹, and Donggun Lim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation,
 Chungju 380-702, Korea

(Received January 30, 2012; Revised February 16, 2012; Accepted February 20, 2012)

Abstract: Limiting thermal exposure time using rapid thermal processing(RTP) has emerged as promising simplified process for manufacturing of solar cell in a continuous way. This paper reports the simplification of co-firing using RTP. Actual temperature profile for co-firing after screen printing is a key issue for high-quality metal-semiconductor contact. The plateau time during the firing process were varied at 450°C for 10~16 sec. Glass frit in Ag paste etch anti-reflection layer with plateau time. Glass frit in Ag paste is important for the Ag/Si contact formation and performances of crystalline Si solar cell. We achieved 17.14% efficiency with optimum conditions.

Keywords: Co-firing, RTP firing, C-si solar cell, Solar cell

1. 서 론

화석연료의 고갈과 가격 상승 그리고 전기 에너지로 변환 시에 오염물질의 생성으로 인하여 대체에너지 개발에 중요성이 대두되고 있다. 특히 최근에 일본에서 발생한 원전사고로 인하여 원자력 에너지에 대한 불안감이 커지면서 안전하게 에너지를 생성시킬 수 있는 에너지원에 주목하고 있다. 그 중에서도 오염물질의 발생이 없는 신재생에너지가 주목받고 있다. 신재생에너지 중에서도 태양전지는 전기 에너지를 생성 시에 소음 및 오염물질이 발생하지 않으며 어디든지 설치가 용이하다는 큰 장점이 있다. 하지만 아직 태양전지의 가격이 비싸므로 저가화가 필요하

다. 저가화 방법으로는 저가 기판의 사용 및 저가 공정 개발을 통한 고효율 태양전지의 제작에 있다. 특히 태양전지의 효율을 최대화하기 위해서는 전기적 손실을 최소화해야 한다. 직렬 저항에 의한 에너지 손실과 누설전류를 줄이는 방법으로 손실을 줄일 수 있다.

본 논문에서는 연속 공정이 가능한 SOD (spin on doping)법을 이용하여 도핑을 하고 급속 열처리 장치를 이용하여 전·후면 전극의 열처리를 동시에 진행하였다. 전극의 형성은 스크린프린터를 이용하여 진행하였는데 특히 전면전극에는 glass frit이 있어서 반사방지막을 식각하게 되고 Ag가 에미터 층에 잘 접합할 수 있도록 하는 역할을 하게 된다 [1-4]. 이때 glass frit이 반사방지막 층을 잘 식각하지 못하면 Ag가 에미터 층에 접합이 잘 안되고 반대로 너무 많

이 식각하여 반사방지막을 뚫고 에미터 층까지 식각하게 되면 Ag가 과도하게 확산하여 에미터 층을 뚫고 베이층과 접합하게 된다. 이러한 경우 광 생성된 전자와 정공의 분리가 불가능하게 된다. 따라서 열처리 최적화를 통하여 Ag가 에미터 층에 오믹 접촉을 할 수 있도록 해야 한다 [3,4]. 전면 전극의 오믹 접촉을 통하여 직렬저항을 감소시켜 광 생성된 전자의 수집을 원활하게 해준다. 특히 glass frit이 SiN_x와 반응할 수 있는 온도에서 일정 시간의 유지를 통하여 반사방지막을 식각하도록 하였다. 유지 시간의 조절을 통하여 glass frit이 SiN_x층만을 완벽하게 식각하고 이후 급격한 열처리를 통하여 Ag가 에미터 층에 오믹 접촉할 수 있는 co-firing 최적화에 대한 연구를 하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 p-type, 비저항 2.5 Ωcm, 두께 250 ± 50 um 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 기판에 유기물 및 이물질을 제거하기 위하여 기판을 아세톤, 메틸, 초순수의 순서로 10분 씩 초음파 세척을 실시하였다. 염산 10% 용액으로 금속 불순물 제거와 불산 10% 용액으로 자연 산화막을 제거한 후 초순수로 충분히 헹구고 질소로 완전히 건조시킨 후 알카리 용액을 이용한 텍스처링을 실시하였다. 텍스처링 용액으로는 염화나트륨 3 wt.%, 이소프로필알코올 9 vol.%, 80℃ 용액에서 20~55분 간 텍스처링을 실시하였다.

태양전지 에미터 층 형성 시에는 SOD 방법으로 spin coater 장비를 이용하여 인 (Filmtronics, P509) 액체소스를 스핀 속도 3,000 rpm, 스핀 시간 30s 동안 웨이퍼 표면에 도포한 후 hot plate에서 200℃에서 10분 간 건조시켰다. 이후 급속 열처리 장치를 이용하여 공정온도 675℃에서 12분 동안 확산 공정을 진행하여 면 저항 50 Ω/□을 갖는 에미터 층을 형성하였다. 도핑 후에 형성된 PSG는 HF 10% 용액에서 1분 간 제거하였다. 이후 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비로 반사방지막을 증착하였다. 표 1에 나타낸 것과 같은 조건으로 SiN_x 층을 증착하였다. 반사방지막 증착 이후에 스크린 프린터를 이용하여 전면 Ag, 후면 Al을 인쇄하였다. 각각 전·후면 인쇄 후에 box furnace에서 200℃로 10분 씩 건조를 실시하였다. 이후에 RTP (rapid thermal processing)를 이용하여 co-firing을 실시하였다. Co-firing 시에는 열처리 과정을 3단계로 나누어 실시하였다.

Table 1. PECVD deposition condition.

Parameter	Condition
RF Power	300 W
Gas	SiH ₄ : 90 sccm NH ₃ : 26 sccm Ar: 99 sccm
Working Pressure	380 mtorr
Process Time	58 sec
Substrate Temp.	300℃

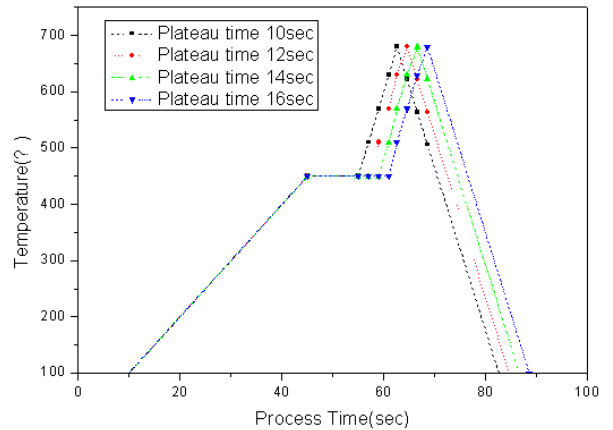


Fig. 1. Co-firing temperature profile.

그림 1은 전극 열처리 시에 시료에 가해지는 온도 변화 그래프이다. 샘플이 받는 최고 온도는 680℃로 고정하고 450℃ 부근에서 유지 시간에 변화를 주었다. 450℃까지는 초 당 10℃의 상승 시간을 갖고, 450℃에서 10~16초 동안 유지시간을 갖는다. 이후 680℃까지는 초 당 30℃의 상승 속도를 갖도록 하여 순간적인 열을 가하게 된다. 유지시간의 변화를 가지는 이유는 Ag 페이스트 속에 들어있는 glass frit이 반사 방지막인 SiN_x층을 식각하는 시간이다. 유지시간을 10~16초 동안 변화시킴으로써 최적의 조건을 찾았다.

텍스처링된 시료는 전계방사형 주사 현미경 (FE-SEM, JSM-6700)으로 표면 분석하였고 UV-Vis spectrophotometer (SINCO, AA-13.1, diffuse reflectance)으로 반사도를 측정하였다. 인으로 도핑된 에미터 층은 4-point probe 장비 (AIT, CMT-100MP)를 이용하여 면저

항을 측정하였다. SiNx 박막은 Ellipsometer (Eli-SE-F)로 두께 및 굴절률을 측정하였다. 태양광 시뮬레이터 (Mscience, Lap-50)를 이용하여 셀의 광 변환 효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

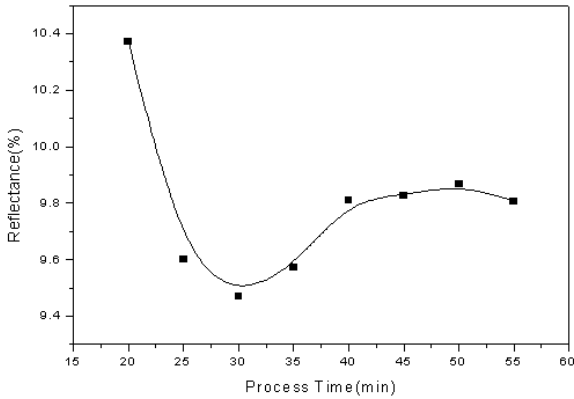


Fig. 2. Reflectance characteristic for process time.

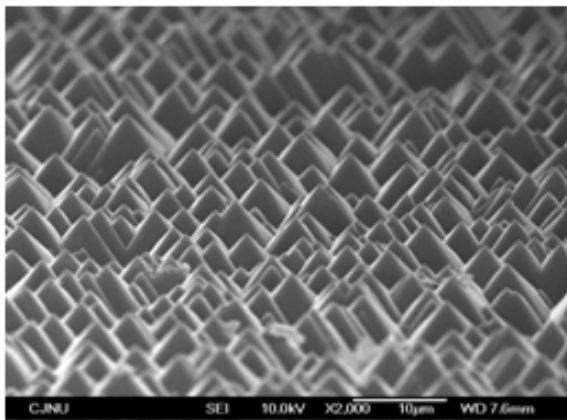


Fig. 3. SEM image of NaOH solution texturing ($\times 2,000$).

그림 2는 NaOH 3 wt.%, IPA 9 vol.%, 80°C 용액에서 공정 시간에 따른 반사도 변화를 나타내었다. 공정 시간 30분에서 가장 낮은 반사도인 9.46%를 얻었다. 30분 이후에 공정시간이 길어짐에 따라서 반사도가 다시 증가하게 되는데 이는 식각이 더 생기면서 피라미드 크기가 커지는 것이다.

그림 3에 30분 동안 텍스처링한 웨이퍼 표면 사진

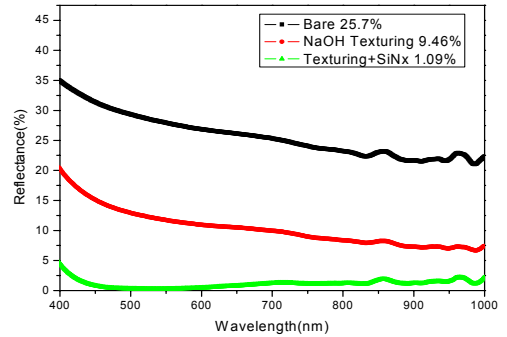


Fig. 4. Reflectance characteristic by process.

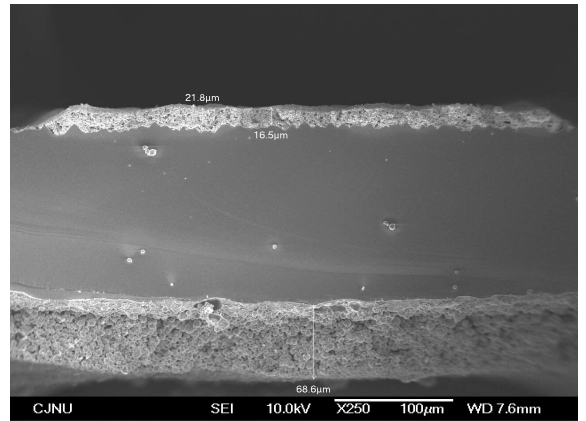


Fig. 5. Cell cross section image ($\times 250$).

을 나타내었다. 피라미드 크기가 5 μm 이하를 갖는 균일한 피라미드를 형성하였다.

이후 SOD법을 이용하여 면저항 50 Ω/\square 를 형성하고 PECVD 장비를 이용하여 SiNx층인 반사방지막을 증착하였다. 증착 시에 표 1과 같은 공정 조건으로 증착을 진행하였다. 반사방지막은 두께 76 nm, 굴절률 1.975를 갖는 SiNx를 증착하였다.

그림 4는 공정에 따른 반사도 감소를 나타내었다. 텍스처링하기 전에 웨이퍼에 반사도는 25.7%를 갖는데 본 논문에서 최적화된 텍스처링을 진행하게 되면 9.46%까지 반사도가 떨어지게 된다. 이후 표 1과 같은 조건으로 반사방지막을 증착하게 되면 1.09%까지 반사도가 떨어지게 된다. 반사도를 최소화한 후에 스크린 프린터를 이용하여 전면에는 Ag를 후면에는 Al을 인쇄하게 된다.

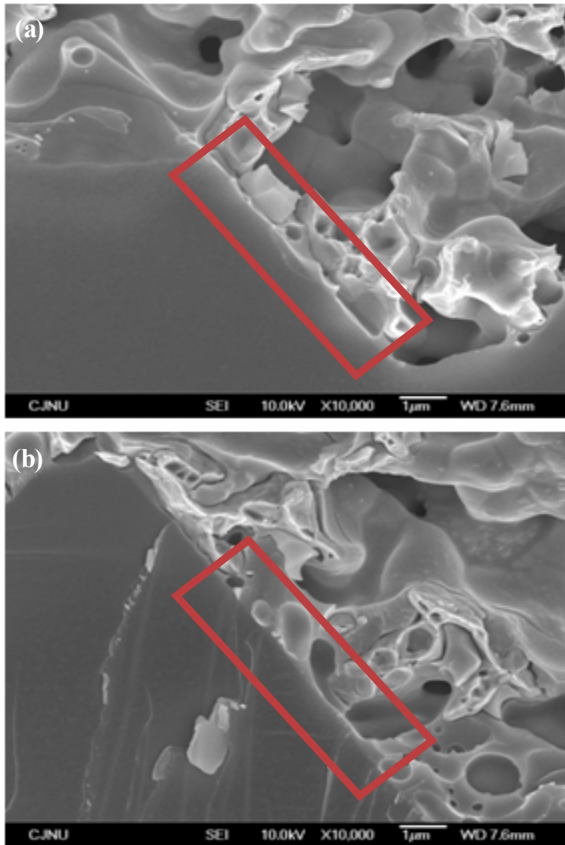


Fig. 6. SEM image of Ag contact. (a) plateau time 12s ($\times 10,000$), (b) plateau time 16s ($\times 10,000$).

각각의 인쇄 후에는 box furnace에서 200°C 에서 10분 썩 건조를 해주게 된다. 전·후면 전극 인쇄와 건조가 완료된 시료는 RTP를 통하여 전·후면 전극 열처리를 동시에 진행하였다. 열처리는 전면 Ag가 전면 증착한 반사방지막을 뚫고 Ag가 에미터 층에 접합되도록 하고 또한 Al의 확산을 통하여 BSF (back surface filed)를 형성시키기 위함이다. 그림 5는 co-firing이 완료된 셀의 단면 SEM (scanning electron microscope)사진이다. 전면 전극이 약 $20\ \mu\text{m}$, 후면전극이 약 $60\ \mu\text{m}$ 정도 형성된 것을 확인할 수 있다. 그림 6에 유지시간 12초와 16초 공정한 접합면 SEM 사진을 나타내었다. 유지시간이 변함에 따라서 전극이 실리콘 웨이퍼 표면에서 어떻게 변하는지를 알아보기 위한 분석이었다. SEM 사진을 보면 뚜렷한 큰 차이는 아니지만 그림 6(a) 사진을 보면 실리콘 표면에서 전극의 경계면이 보이는 것으로 보아 완전하게 밀착되어 붙어있지 않은 것을 볼 수 있다.

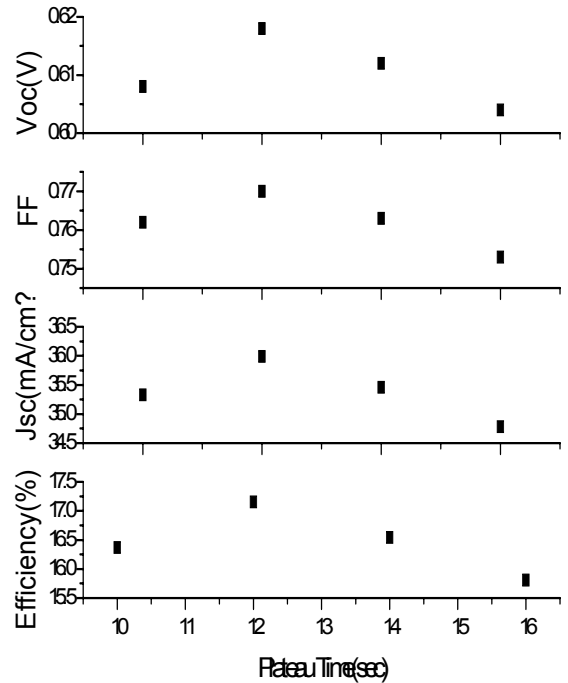


Fig. 7. Cell parameter by plateau time.

이는 전극이 에미터 층을 뚫지 않았음을 알 수 있다. 반면에 그림 6(b)를 보면 전극이 안으로 확산해 들어가면서 경계면 없이 완전하게 밀착되어 붙어있는 것을 볼 수 있다. 그림 7은 전극 열처리 시에 450°C 에서 유지시간에 따른 셀의 광학적 특성 변화를 나타내었다. 유지시간이 12초와 16초에서 개방전압, 충실도, 단락전류, 효율의 차이가 존재하는 것을 확인하였다. 이는 그림 6에서 SEM을 통해서 분석한 결과와 일치한 것을 알 수 있다. 셀의 광학적 특성 분석에서 유지시간 12초에서 가장 좋은 결과 값을 얻을 수 있었다. 이는 10초에서는 glass frit이 반사방지막을 완전히 제거하지 못하여 Ag가 에미터 층에 접촉하지 못하게 되므로 접촉저항이 높은 것으로 판단되며 12초에서는 glass frit이 반사방지막을 식각하여 에미터 층에 접합이 잘되어 개방전압, 충실도, 단락전류, 효율이 가장 좋게 나오는 것으로 판단된다. 12초 이후부터는 이러한 값들이 점점 낮아지게 되는데 이는 glass frit이 반사방지막을 식각한 이후에 에미터 층을 식각하기 시작하면서 Ag가 점점 더 깊게 안으로 확산해 들어가기 때문에 누설저항 성분의 감소로 누설전류가 증가하는 것으로 판단된다 [5]. Voc의 변화를 보면 좀 더 명확하게 알 수 있다. 12초까지는 점

차 증가하다가 12초 이후로 감소하게 되는데 이는 Ag 전극이 에미터 층으로 점점 들어가게 되면서 누설 저항이 감소하게 되므로 Voc가 감소되는 것으로 판단된다. 따라서 유지시간 12초에서 17.15%로 가장 높은 광 변환 효율을 얻었다.

4. 결론

스크린 프린터를 이용하여 전·후면 전극을 형성한 이후에 급속 열처리 장치를 이용하여 전·후면 전극에 동시에 열처리를 하였다. Ag가 에미터 층에 오믹 접촉을 형성할 수 있도록 열처리 조건에 변화를 주었다. Glass frit의 반응 온도인 450°C에서 유지시간을 갖도록 온도 프로파일을 설정하여 glass frit이 반사방지막을 식각할 수 있도록 하였다. 450°C까지 초 당 10°C의 속도로 상승하고 이후 유지시간을 10~16초까지 변화를 주었고 이후 초 당 30°C의 상승 속도로 680°C까지 급격하게 열을 가했다가 급격하게 냉각하였다. 기존의 일반적인 열처리의 경우 단순히 샘플이 받는 최고 온도 점에 대해 중점을 두고 있는데 본 연구를 통하여 최고 온도 보다는 glass frit이 실리콘과 반응하여 식각할 수 있는 온도 및 시간의 중요성을 확인하였다. Glass frit이 반응할 수 있는 온도에서 유지 시간을 갖게 함으로써 반사방지막 층이 잘 제거되고 Ag가 에미터 층에 좋은 오믹 접촉을 형성하였다.

과도한 열처리는 반사방지막 층뿐 만아니라 에미터 층까지 식각하게 되므로 셀 효율이 떨어지게 된다. 결론적으로 전극 열처리를 실시하였을 때 450°C에서 유지시간이 12초인 경우에 Voc 0.618, FF 0.77, Jsc 35.99, 광 변환 효율 17.15%를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업에 의해 수행된 결과입니다.

REFERENCES

- [1] R. W. Vest, *Ceram. Bull.*, **65**, 631 (1986).
- [2] Y. Li and C. P. Wong, *Mater. Sci. Eng.*, **51**, 1 (2006).
- [3] Y. Zhang, Y. Yang, J. Zheng, W. Hua, and G. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 319 (2009).
- [4] S. B. Rane, T. Seth, G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar, and B. K. Das, *Mater. Lett.*, **57**, 3096 (2000).
- [5] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, and R. Corkish, *Applied Photovoltaics*, 2nd ed. (Centre for Photovoltaic Engineering, University of NSW, Sydney, 2009) p. 49.