

결정질 실리콘 태양전지에서 도금을 이용한 전극 형성 시 발생하는 레이저 손상 제거

정명상^{1,2}, 강민구², 이정인², 송희은^{2,a}

¹ 고려대학교 신소재공학과

² 한국에너지기술연구원 태양광연구실

Removal of Laser Damage in Electrode Formed by Plating in Crystalline Silicon Solar Cells

Myeong Sang Jeong^{1,2}, Min Gu Kang², Jeong In Lee², and Hee-eun Song^{2,a}

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

² Photovoltaic Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea

(Received December 22, 2015; Revised May 3, 2016; Accepted May 24, 2016)

Abstract: In this paper, we investigated the electrical properties of crystalline silicon solar cell fabricated with Ni/Cu/Ag plating. The laser process was used to ablate silicon nitride layer as well as to form the selective emitter. Phosphoric acid layer was spin-coated to prevent damage caused by laser and formed selective emitter during laser process. As a result, the contact resistance was decreased by lower sheet resistance in electrode region. Low sheet resistance was obtained by increasing laser current, but efficiency and open circuit voltage were decreased by damage on the wafer surface. KOH treatment was used to remove the laser damage on the silicon surface prior to metalization of the front electrode by Ni/Cu/Ag plating. Ni and Cu were plated for each 4 minutes and 16 minutes and very thin layer of Ag with 1 μm thickness was plated onto Ni/Cu electrode for 30 seconds to prevent oxidation of the electrode. The silicon solar cells with KOH treatment showed the 0.2% improved efficiency compared to those without treatment.

Keywords: Crystalline silicon solar cell, Laser doping, Laser damage, Plating

1. 서 론

현재 결정질 실리콘 태양전지 산업에서는 조작성이 간편하고 빠른 속도로 전극을 올릴 수 있는 스크린 프린팅 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 이 때, 프린팅에 사용되는 금속 페이스트는 소성과정을 거치면서 기판과의

접착을 형성한다. 이 과정에서 금속 페이스트의 성분들은 다공성 구조를 형성하여 태양전지의 전기적 손실을 유발한다 [1,2].

이러한 손실을 줄이기 위한 방법 중 도금을 이용한 태양전지의 전극 형성법이 있다 [3]. 그 중에서도 빛을 이용한 도금인 광유도 도금(light induced plating, LIP)은 수용액 내 이온들의 산화·환원을 이용한 방법으로, 태양전지에 빛을 조사시켜 도금 공정이 진행된다. 빛에 의해 태양전지 내부에서 생성된 전자가 전면 전극 쪽으로 이동하여 도금액 내의 금속 이온을 환원시키면서 전극이 형성된다.

a. Corresponding author; hsong@kier.re.kr

전기적 손실을 줄이기 위해서는 전극과 기판 사이의 접촉 저항을 감소시키는 방법도 있다. 접촉저항은 태양 전지 전체 직렬저항에 영향을 주며, 직렬저항의 증가는 충전율(fill factor, FF)과 효율을 감소시키는 결과를 가져온다. 따라서 접촉 저항을 감소시키기 위해 전극이 형성되는 부분만 선택적으로 고농도 도핑을 하는 선택적 에미터(selective emitter) 구조를 형성하여 태양전지를 제작하는 방법이 사용된다. 전극이 형성되는 부분은 고농도 도핑을 통하여 접촉저항을 감소시키고, 이외의 부분은 저농도 도핑을 하여 단파장 응답을 향상시키고 표면에서의 재결합을 감소시킴으로써 태양전지의 효율이 증가할 수 있다.

본 실험에서는 선택적 에미터 구조를 형성하기 위해 레이저 도핑 방법을 사용하였다. 레이저 도핑 소스는 인산을 사용하였으며, 스�핀 코터를 이용하여 인산층 형성 후 레이저 도핑을 진행하였다. 이 후, LIP 방법을 사용하여 Ni/Cu/Ag 전극을 형성하였으며, 레이저 도핑 및 완성된 태양전지의 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 태양전지 공정 순서

본 실험에서는 비저항 0.5~3.0 Ω·cm, 두께 200 μm, 6" 크기의 단결정 Cz 웨이퍼를 사용하였으며, 공정 순서는 그림 1과 같다.



Fig. 1. Fabrication procedure for solar cell.

태양전지의 빛 흡수량을 증가시키기 위해 KOH, IPA (isopropyl alcohol), deionized water를 혼합한 용액으로 웨이퍼 표면을 식각하는 표면 조직화(surface texturing)를 진행하였다. 이후 p-n 접합을 형성하기 위해 POCl₃ 용액을 고온에서 확산시켜 90 Ω/sq.의 저항을 갖는 에미터 층을 형성한 후, wet chemical etching을 통해 후면 에미터 층을 제거하였다. 이 후, 10% HF 용액을 이용하여 확산 공정 중에 생긴 PSG (phosphorous silicate glass)를 제거하였다. PSG 제거 후 빛의 반사를 최소화시키고 패시베이션 역할을 할 수 있는 반사방지막을 형성하였다.

이 때, thermal oxidation과 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 장비를 사용하여 각각 15 nm, 80 nm 두께의 SiO₂와 SiN_x을 증착하여 이중 반사방지막 구조를 형성하였다.

2.2 레이저 도핑

도금 태양전지의 전극을 형성하기 위해 도금 전 레이저 도핑 공정을 통하여 선택적 에미터 구조를 형성하였다. 레이저 도핑을 통한 선택적 에미터 구조의 형성은 결합에너지 차이에 의해 에미터층이 손상되는 것을 방지하기 위한 공정이다 [4]. 본 논문에서는 Ni/Cu/Ag 도금 전 손상된 에미터 층에 의해 태양전지의 특성이 저하되는 것을 최소화하기 위해 선택적 에미터 구조를 적용하였다. 기존 공정 중 반사방지막 증착 후, 선택적 에미터 구조를 형성하기 위해서는 스�핀 코터(Spin Coater)를 사용하여 40% 인산 용액을 도포한 뒤 532 nm 파장의 Nd:YAG 레이저를 이용하여 선택적 도핑 공정을 진행하였다. 스�핀 코팅 조건은 1,000 rpm에서 4,000 rpm까지 1,000 rpm 단위로 코팅 속도를 변화시킴으로써 도포되는 인산층의 두께가 레이저 도핑 공정에 어떠한 영향을 주는지 확인하였다.

Table 1. Laser process with change of current.

| Wavelength (nm) | Current (A) | Hertz (kHz) | Speed (mm/s) |
|-----------------|-------------|-------------|--------------|
| 532 | 29 | 60 | 300 |
| | 30 | | |
| | 31 | | |
| | 32 | | |
| | 33 | | |

이 후, 표 1에서처럼 레이저 출력 전류 값을 변화시키면서 태양전지의 전기적 특성을 확인하였으며, 레이저에 의

Table 2. Ni/Cu/Ag plating condition.

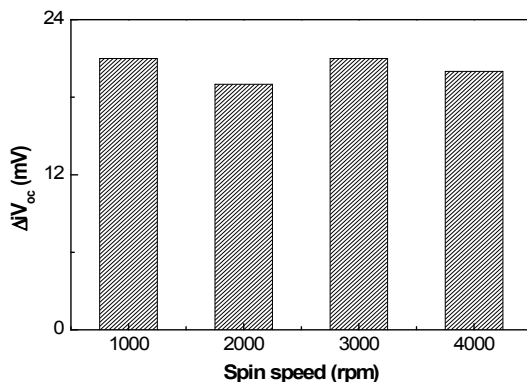
| | Plating time (min) | Temperature (°C) | pH |
|----|--------------------|------------------|-----------|
| Ni | 4 | 32 | 8.5~9.5 |
| Cu | 16 | 31 | 0 |
| Ag | 0.5 | 25 | 12.0~12.5 |

한 손상을 제거하기 위해 KOH 3% 용액에서 1분에서 11분까지 2분 간격으로 처리하였다. 레이저 공정 후에는 후면 Al 페이스트를 이용하여 전극을 형성하고, 전면에는 Ni/Cu/Ag 도금을 진행하여 태양전지를 완성한 후 전기적 특성을 측정하였다.

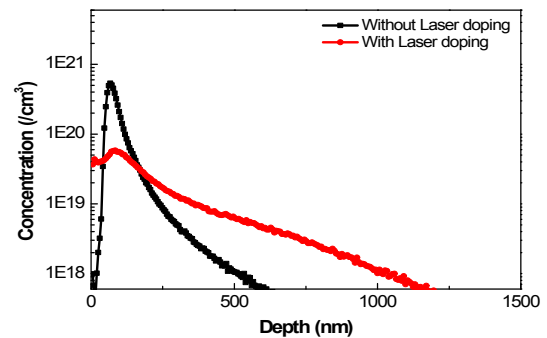
실험에 사용된 도금 조건은 표 2에 나타냈으며, 반송자 수명(lifetime)과 에미터포화전류밀도(J_{0e}), 그리고 iV_{oc} (implied V_{oc})를 측정하기 위해 QSSPC (Quasi-steady-state photoconductance)를 사용하였다. 또한, 레이저 도핑으로 인해 선택적 도핑구조가 확실히 생성되었는지 확인하기 위해 SIMS (secondary ion mass spectroscopy)를 이용하여 도핑 농도를 측정을 하였다. 한편, 레이저에 의한 손상 정도를 확인하기 위해서는 SEM (scanning electron microscope)으로 시료 표면과 단면을 관찰하였으며, 완성된 태양전지의 전기적 특성 분석을 위해 Pasan사의 solar simulator로 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2와 표 3은 스핀 코팅 속도에 따른 반송자 수명과 iV_{oc} 및 에미터의 포화전류밀도를 보여준다.

**Fig. 2.** iV_{oc} with change of spin speed.**Table 3.** Lifetime and J_{0e} with change of spin speed.

| Spin speed (rpm) | Lifetime (μ s) | J_{0e} (fA/cm ²) |
|------------------|---------------------|--------------------------------|
| 1,000 | 114 | 95 |
| 2,000 | 138 | 92 |
| 3,000 | 137 | 88 |
| 4,000 | 138 | 98 |

**Fig. 3.** SIMS profile after laser doping.

iV_{oc} 는 공핍층의 가장자리 부분의 반송자 농도에 의해 결정되며 식 (1)과 같이 나타낸다 [5].

$$\text{Implied } V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{nN_A}{n_i^2}\right) \quad (1)$$

식 (1)에서 N_A 는 실리콘 기판의 도핑 농도를, n 값은 접합부 가장자리의 소수 반송자 농도 그리고 n_i 는 진성 반송자 농도를 나타낸다. 이 때 인산층의 두께에 따라 도핑 농도가 다르다면 nN_A 값의 변화 때문에 iV_{oc} 값이 달라질 것이다. 그러나 그림 2에서처럼 인산층의 코팅 속도에 iV_{oc} 값의 변화량은 19~21 mV로 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

반송자 수명은 고온의 소성 공정을 거친 후 1,000 rpm을 제외하고는 스핀 코팅 속도에 따라 거의 비슷한 값을 보였다. iV_{oc} 값은 거의 일정하고 반송자 수명 또한 2,000 rpm 이상에서는 큰 차이가 없는 것으로 보아 2,000 rpm 이상에서는 인산층의 두께가 레이저 도핑공정에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단하였고, 3,000 rpm에서 J_{0e} 값이 가장 낮음을 확인하였다. 에미터 포화전류밀도 J_{0e} 는 표면 재결합 속도와 관련이 있으며 [6,7], 표면 재결합 속도가 낮을수록 에미터 포화전류밀도 값이 낮아지기 때문에 3,000 rpm이 적합한 조건임을 확인하였다.

그림 3은 레이저 도핑 후의 SIMS 결과를 보여주고 있다. SIMS 측정 결과 레이저 도핑을 하지 않은 부분과 도핑된

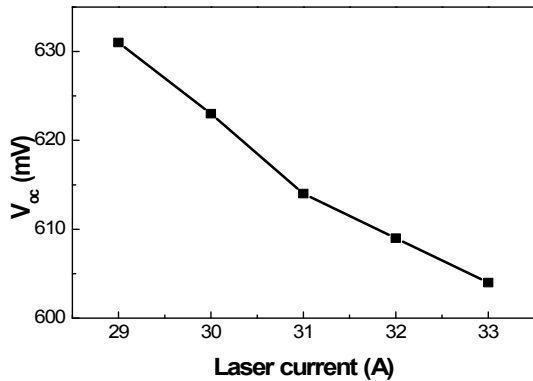


Fig. 4. V_{oc} with change of laser current.

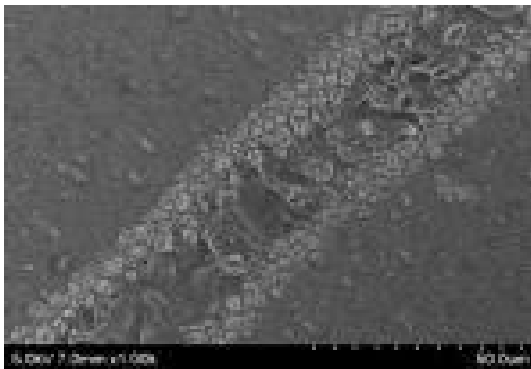


Fig. 5. Surface SEM image after laser doping.

부분의 깊이 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 레이저 출력에 따른 면저항 값을 측정한 결과 기존 90 Ω/sq.에서 최소 40 Ω/sq.로 출력 전류 값이 증가할수록 면저항이 낮아지는 것을 확인하였다.

그림 4는 레이저 출력 전류 값에 따라 태양전지의 개방전압을 측정한 결과로서, 전류 값이 증가할수록 개방전압이 하락하는 것을 보여준다. 이는 레이저 출력 전류 값이 증가할수록 표면 손상이 커지고, 이로 인해 표면 재결합 속도가 증가하여 개방전압이 감소하는 것이다 [8].

그림 5는 레이저 출력 전류가 29 A일 때의 SEM 이미지를 보여준다. 그림에서와 같이 레이저로 인해 식각된 부분 및 가장자리에 불순물이 생성된 것을 확인하였고, 이는 레이저 공정 중 실리콘 식각에 의해 발생한 것으로 여겨진다 [9].

이러한 불순물은 태양전지에서 결함으로 작용하여 재결합 속도를 증가시키고, 이는 전기적 특성을 하락시키는 결과로 이어진다. 따라서 레이저 공정 중 발생하는 불순물을 제거하기 위해 KOH 3% 용액을 사용하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타냈다.

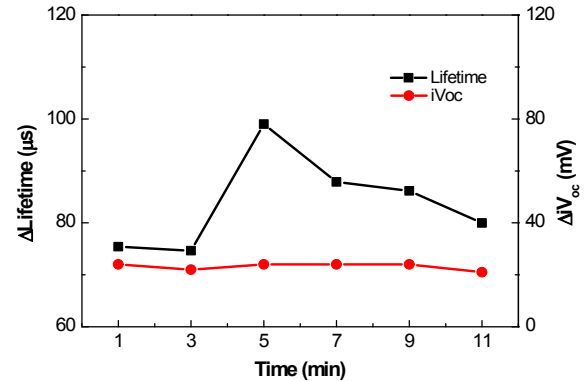


Fig. 6. Lifetime and iV_{oc} with change of KOH treatment.

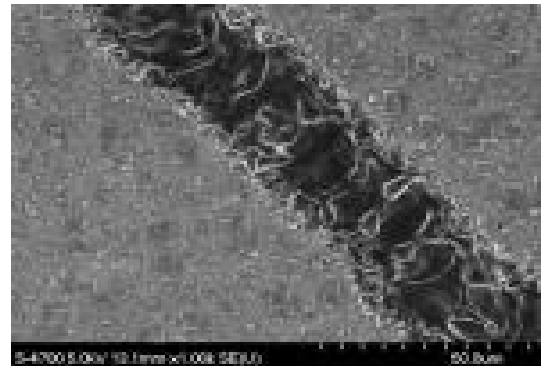


Fig. 7. Surface SEM image after KOH treatment.

KOH 처리 결과, 5분간 처리하였을 때 반송자 수명이 가장 크게 변화하는 것을 확인하였다. 이 때, KOH 처리를 통해 반송자 수명이 증가하는 이유는 아래 식 (2)로부터 확인할 수 있다.

$$\frac{1}{\tau_{effective}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{d} \quad (2)$$

반송자 수명의 역수는 bulk lifetime, 두께(d) 그리고 표면 재결합 속도로 표현된다. 실험에 사용된 실리콘 기판의 bulk lifetime과 두께는 동일하기 때문에 반송자 수명은 표면 재결합 속도에 의존한다는 것을 알 수 있다. 따라서 KOH 처리로 인해 불순물이 감소함으로써 표면 재결합 속도가 감소했기 때문에 반송자 수명이 증가되었음을 알 수 있다. 또한, iV_{oc} 변화는 거의 없는 것으로 보아 도핑 농도에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였으며, 그림 7과 같이 SEM으로 KOH 처리 후 불순물이 크게 줄어든 것을 확인하였다.

Table 4. Electrical properties of solar cells.

| | V_{oc} (mV) | I_{sc} (A) | FF (%) | Eff (%) |
|-------------|------------------|-----------------|-----------|------------|
| Without KOH | 631 | 8.82 | 78.6 | 18.3 |
| With KOH | 634 | 8.85 | 79.0 | 18.5 |

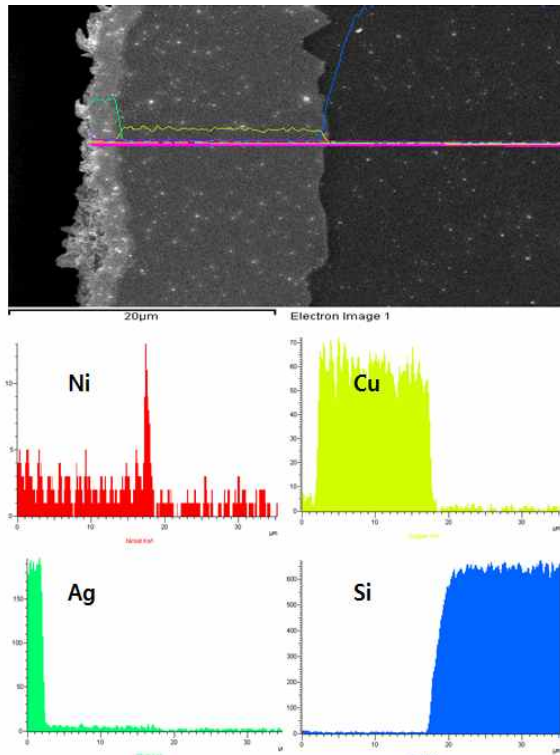
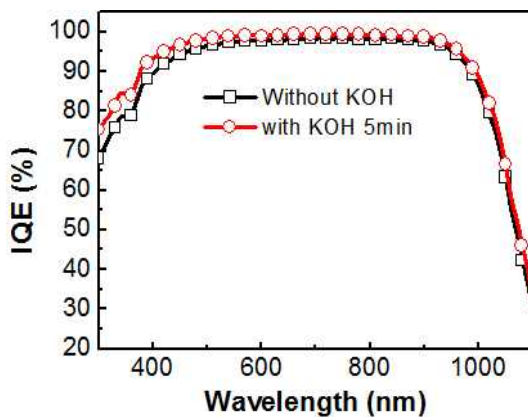
**Fig. 8.** Line-scan of Ni/Cu/Ag electrode.**Fig. 9.** Internal quantum efficiency with KOH and without KOH treatment.

그림 8은 Ni/Cu/Ag 도금 후 EDX line-scan으로 관찰한 결과를 보여준다. 이 결과를 통해 Ni/Cu/Ag 도금이 잘 되었다는 것을 확인하였으며, 도금전극의 폭은 65 μm , 높이는 약 16 μm 였다.

표 4는 KOH 처리 유·무에 따른 태양전지의 전기적 특성을 나타낸다. KOH 처리 후 V_{oc} , I_{sc} 및 FF가 소폭 상승하는 것을 확인하였으며, 이는 불순물이 태양전지의 전기적 특성에 좋지 않은 영향을 끼친다는 것을 의미한다. 또한, IQE 측정을 통하여 KOH 처리한 태양전지의 특성이 KOH 처리하지 않은 태양전지보다 향상된 것을 확인하였으며, 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

4. 결론

본 논문에서는 선택적 에미터를 형성할 때 레이저 파워 및 코팅되는 인산층의 두께에 따른 태양전지의 전기적 특성 변화를 관찰하고, 레이저 공정 후 발생하는 불순물을 제거함으로써 태양전지의 전기적 특성을 개선하는 실험을 진행하였다. 먼저 스�핀 코팅되는 인산층의 두께가 레이저 도핑 공정에 주는 영향을 알아보기 위해 스�핀 코팅 속도를 가변하여 실험을 진행하였다. 스�핀 코팅 속도가 2,000 rpm 이상이 되면 반응자 수명과 iV_{oc} 값이 거의 비슷해지는 것을 확인하였으며, 3,000 rpm 조건에서 가장 낮은 에미터 포화전류밀도 값을 가지는 것을 확인하였다.

한편, 레이저 출력 전류 값이 증가할수록 고농도 도핑 되어 낮은 면저항을 얻을 수 있었으나, 레이저 공정에 의한 손상으로 표면 재결합 속도가 증가하여 개방전압이 감소하는 결과를 보였다. 뿐만 아니라, 레이저 공정 중 발생하는 불순물들이 재결합 속도를 증가시켜 태양전지의 전기적 특성을 감소시키는 것을 방지하고자 KOH 처리를 통해 효율 상승의 결과를 얻을 수 있었다.

결과적으로, 본 논문에서는 인산층의 두께와 레이저 출력 전류, 공정 중 발생하는 불순물 제거 등 도금 태양전지를 제작하는 공정 조건에 따라 태양전지의 특성이 달라진다는 것을 확인할 수 있었다. 차후 실험에서는 레이저 공정 조건 가변, 레이저 후 열처리 및 도금 공정조건의 가변을 통해 전극과 기판 사이의 부착력과 전극 내부의 변화 및 태양전지의 효율 향상에 대한 연구를 진행하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원 (B6-2426)과 산업통상자원부 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발사업 (No. 20133030010890), 에너지국제공동연구사업 (No. 20148520120040)의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] K. K. Hong, S. B. Cho, J. Y. Huh, H. J. Park, and J. W. Jeong, *Met. Mater. Int.*, **15**, 307-312 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12540-009-0307-1>]
- [2] D. Pysch, A. Mette, A. Filipovic, and S. W. Glunz, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**, 101 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.855>]
- [3] A. Mette, *Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau*, (Freiburg im Breisgau, 2007) p. 105.
- [4] A. Knorz, M. Peters, A. Grohe, C. Harmel, and R. Preu, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**, 127-136 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.856>]
- [5] S. Bowden, V. Yelundur, and A. Rohatgi, *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, 371-374 (2002).
- [6] Y. Liu, T. Lai, H. Li, Y. Wang, Z. Mei, H. Liang, Z. Li, F. Zhang, W. Wang, A. Y. Kuznetsov, and X. Du, *Small*, **8**, 1392-1397 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201101792>]
- [7] F. Toor, H. M. Branz, M. R. Page, K. M. Jones, and H. C. Yuan, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 103501 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3636105>]
- [8] M. A. Green, *Technology and System Applications* (PrenticeHall, Australia, 1982) p. 96.
- [9] M. S. Kim, S. C. Park, and D. S. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **117**, 126-131 (2013).