

고 효율 다결정 실리콘 태양전지를 위한 고속 열처리 공정에 대한 연구

정 지원¹⁾

Rapid Thermal Firing for High-Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells

Ji-Weon Jeong

Key words : multicrystalline silicon (다결정 실리콘), screen-printed contacts (스크린 프린팅 접합), defects (결정 결함), hydrogenation (수소화), RTP (알티피).

Abstract : 변환 효율이 16% 에 근접하는 다결정 실리콘 태양전지를 위한 열처리 공정에 대한 연구를 수행하였다. 고속 열처리 공정이 가능한 RTP 를 사용하여 다결정 실리콘 태양전지의 효율 향상에 요구되는 PECVD SiN_x 반사방지막을 이용한 결정 결함의 수소화 효과를 극대화하는 동시에 양산 가능한 screen-printed contacts 의 특성 ($\text{FF} > 0.76$) 을 최적화함으로써 다결정 실리콘 태양전지의 변환 효율을 15.9% 까지 향상시킬 수 있었다.

1. 서 론

최근 수년간 전 세계적으로 태양광 발전의 수요가 크게 증가하고 있지만 전력 생산 단가는 여전히 기존 에너지원에 비하여 2-4배 정도 비싸며, 기존 에너지원과의 경쟁을 위해서는 무엇보다도 태양전지의 변환 효율 향상에 따른 생산 원가의 절감이 절실하다. 대부분의 양산 태양전지에서 사용하고 있는 plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiN_x 반사방지막과 screen-printed contacts 에 의한 결정 결함 수소화와 전극 성능 및 변환 효율은 열처리 기술에 따라 많은 차이를 보인다. 본 논문에서는 현재 시장을 주도하고 있지만 변환 효율은 여전히 12-14% 수준에 머무르고 있는 다결정 실리콘 태양전지의 효율을 소자 구조의 변경이나 추가 공정이 없이 열처리 공정의 최적화를 통하여 16% 수준까지 향상시킬 수 있는 가능성에 대하여 실험 결과 위주로 다루고자 한다.

2. 실험 내용

본 실험에서는 RWE Schott Solar 에서 생산한 edge-defined film-fed grown (EFG) 리본 형태의

다결정 실리콘 기판을 사용하였다. EFG 다결정 실리콘의 장점은 kerf loss 가 거의 없기 때문에 Si usage 를 극대화할 수 있고 polygon tube 형태로 결정이 성장되기 때문에 생산성이 매우 높다 [1]. 그러므로 태양광 모듈의 원가에서 실리콘 기판이 차지하는 비중을 줄임으로써 태양광 발전 시스템의 가격 경쟁력 제고에 기여할 수 있다. 하지만, 저가의 결정 성장 기술에 따른 기판의 물리적 특성은 일반적인 cast 방법에 의한 다결정 실리콘 기판에 비하여 좋지 않은 단점을 가진다. 본 연구에서도 EFG 실리콘 기판의 특성을 소자 공정을 통하여 향상시키는 것에 많은 노력을 하였다.

실험에 사용된 기판의 두께는 250-300 μm 이며 비저항은 $\sim 3 \Omega\text{-cm}$ 이다. 소자 제작에 사용된 공정 조건은 spin-on doping 후 conveyor belt furnace에서 900 $^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 drive-in 하여 면저항이 40-50 Ω/sq 되도록 n^+ emitter 를 형성하였다. PECVD SiN_x 를 반사방지막으로 사용하는 동시에 실리콘 기판 내부에 존재하는

¹⁾ LG화학기술연구원
E-mail : jiwjeong@lgchem.com
Tel : (042)866-5818 Fax : (042)861-2585

결정결합의 수소화에 사용되는 수소 원자 source로서의 역할을 할 수 있도록 조건을 최적화하였다. 전극 구성은 이미 상용화 되어 있는 Ag 및 Al pastes 를 screen-printing 방법으로 형성하였다. PECVD SiN_x 막과 전극 pastes 의 열처리는 rapid thermal processor (RTP) 를 사용하였고, 각각의 공정에 최적 결과를 나타낼 수 있도록 조건이 개발되었다. 제작 완성된 소자는 one-sun 조건에서 변환 효율 및 주요 인자가 측정되었다.

3. 본 론

3.1 PC1D Modeling for Achieving High-Efficiency Silicon Solar Cells

다결정 실리콘은 기판 생산 비용이 단결정 실리콘에 비하여 낮은 반면 물리적 특성은 열악하다. 대부분의 다결정 실리콘 기판에서의 as-grown minority carrier bulk lifetime (τ_b) 은 3 us 이하 (solar grade 단결정 실리콘 기판의 as-grown τ_b 는 수십 us 이상) 이며, 이는 ~300 um 두께의 기판을 사용하는 태양전지의 변환 효율을 제한하는 요소가 된다. 그림 1은 τ_b 와 후면 재결합 속도 (back surface recombination velocity - BSRV) 가 태양전지의 변환 효율에 미치는 영향을 나타내는 PC1D [2] simulation 결과이다. 그림에서 보는 것처럼, τ_b 가 일정 수준이 되지 못하면 후면 passivation의 성능을 나타내는 BSRV 값에 상관없이 변환 효율은 일차적으로 τ_b 에 강하게 의존함을 알 수 있다. 그러므로 고 효율 다결정 실리콘 태양전지의 제작은 공정 중에 기판의 물리적 특성을 개선하여 τ_b 를 3 us 이하에서 50 us 수준까지는 향상시켜 주어야 후면 passivation의 효과를 기대할 수 있다.

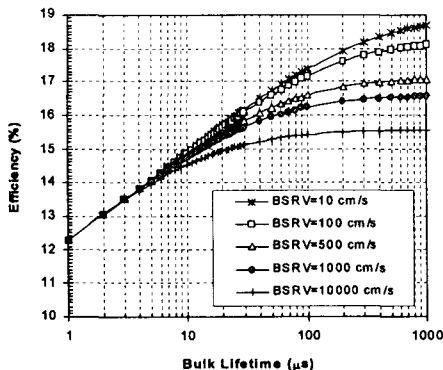


그림 1. τ_b 와 BSRV 가 변환효율에 미치는 영향을 나타내는 PC1D simulation 결과.

3.2 PECVD SiN_x-induced Passivation of Defects in Multicrystalline Silicon Solar Cells

다결정 실리콘의 τ_b 가 낮은 주된 이유는 결정 성장 중에 유입되는 고 농도의 불순물과 결정 결합에 의한 전하의 재결합 손실 때문이다. 본 실험에서는 PECVD SiN_x 반사방지막을 사용하여 기판 내에 존재하는 결정 결합의 수소화를 극대화하기 위한 실험을 실시하였다. 결정 결합의 수소화 정도는 τ_b 의 변화로 정량화 하였다. 실험에 사용된 SiN_x 반사방지막은 direct plasma 방식의 reactor 를 사용하였으며 NH₃ 와 SiH₄ 등의 gas 분위기와 plasma 관련 공정 변수를 조절하고 효율 태양전지에서 요구되는 낮은 반사율 (300-1100 nm 파장 범위)을 얻는 동시에 SiN_x 막 내의 수소 결합 농도 (N-H, Si-H) 가 10²² cm⁻³ 이상 되도록 하였다. 그림 2는 공정 조건을 다르게 적용하여 얻은 두 가지 서로 다른 SiN_x 반사방지막을 동일한 조건으로 열처리 하였을 때의 τ_b 변화를 나타낸다. 실험 결과에서 보여 지는 것처럼 PECVD SiN_x 를 열처리하여 얻어지는 결정 결합의 수소화 정도는 PECVD 공정에서의 SiN_x 막 형성 조건뿐만 아니라 후속 열처리 온도에도 매우 민감하게 반응함을 알 수 있다. 이는 PECVD SiN_x deposition 공정 조건에 따라 수소 원자의 존재 형태와 위치가 달라지기 때문이다 [3]. 또한, 열처리 과정에서도 peak 온도에서 머무르는 시간, peak 온도까지의 온도 상승률, 그리고 냉각률과 같은 인자도 함께 최적화되어야 함을 관찰하였다.

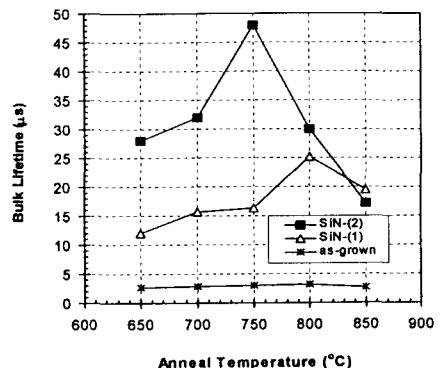


그림 2. PECVD SiN_x 의 후속 열처리 온도에 따른 τ_b 의 변화.

3.3 Industrial Co-Firing of Screen-Printed-Contact Silicon Solar Cells

양산되는 대부분의 범용 실리콘 태양전지 구조는 homogeneous n⁺ emitter와 Al-alloying-induced p⁺ back surface field (BSF) 의 형태를 가진다. planar 표면 (no texturing) 에 PECVD SiN_x 반사방지막을 형성하고 screen printing 방법으로 전면에 Ag grid 와 후면에 full-area Al 을 형성한다. 후속 열처리를 통하여 금속 전극이 만들어짐으로써 태양전지가 완성된다. 대부분 단 한 번의 열처리 공정이 전면의 Ag 와 후면의 Al 전극을 형성하는 동시에 PECVD SiN_x 를 이용한 결정 결함 수소화에 필요한 열에너지를 제공한다. 이러한 열처리를 co-firing 이라고 부른다.

Co-firing 온도에 따른 태양전지 특성의 변화를 알아보기 위하여 소자를 제작하여 분석하였다. 실험에 사용된 소자는 P diffusion → PECVD SiN_x → Screen printing of Al on the backside → Screen printing of Ag grid on top of the SiN_x → Co-firing at T1, T2, or T3 의 순서로 공정이 진행되었다. 완성된 소자의 τ_b 는 Quasi-Steady-State Photoconductance Decay (QSSPC) 방법을 사용하여 측정되었으며, BSF 의 성능을 나타내는 BSRV 는 단결정 실리콘 기판과 동일 공정을 사용하여 소자를 제작 및 분석하고 PCID 를 이용하여 추출하였다. 표 1은 세 가지 다른 co-firing 온도 (T1<T2<T3) 에 따른 다결정 실리콘 태양전지의 물리적 특성 변화를 보여준다. T1 조건으로 15% 의 변환 효율을 얻었는데 이는 τ_b ~30 us, FF ~0.76, 그리고 BSRV ~3,000 cm/s 의 결과이다. T2 조건은 T1 조건에 비하여 수소화와 BSF 특성에 더 유리한 조건임을 알 수 있다. 하지만, 전면 Ag grid 에 과도한 열에너지가 전달되어 전극으로써의 특성이 상실되었음을 알 수 있다. T3 조건은 BSF 특성을 위해서는 가장 우수하였지만, 수소화와 Ag grid 전극의 형성에는 부적합함을 알 수 있다.

표 1. Co-firing 온도에 따른 실리콘 태양 전지의 물리적 특성 (T1<T2<T3).

온도	T1	T2	T3
τ _b (us)	~30	~50	~10
FF	0.760	0.355	측.불
BSRV (cm/s)	3,000	1,500	700
효율 (%)	15.0	6.5	측.불

실험 결과를 통하여 알 수 있는 것은 co-firing 공정 조건을 결정하는데 있어서 가장 중요한 것은 peak 온도이며 이는 주로 전면 Ag grid 의 특성 확보에 맞추어진다. Ag grid 의 전기적 특성을 확보할 수 없는 조건은 소자의 동작을 원천적으로 불가능하게 만들기 때문이다.

전면 전극은 Ag paste 를 사용하여 grid를 만들고 punch-through (or fire-through) 과정을 통하여 Si 표면과 Ohmic contact 이 형성되어야 하는데, firing 온도가 너무 높으면 (T2, T3) n⁺-p junction 에서 shunting path 가 형성되어 누설 전류를 증가시켜서 FF 가 낮아지고, 너무 낮으면 (T<T1) 충분히 SiN_x 막을 뚫지 못하여 접촉 저항이 매우 높아진다. 후면의 Al 은 eutectic 온도인 577 °C 이상이면 Si 과의 contact 형성이 가능하며, 이때 p⁺ 로 doping 된 BSF 가 형성된다. 대개 Al alloying 온도가 높을수록 p⁺ 층의 doping 농도가 높아지므로 더 좋은 BSF 를 얻을 수 있다 [4]. 그러므로 Ag firing 최적화 온도 (T1) 가 Al-BSF 형성에는 충분치 않음을 알 수 있다. 또한, co-firing 중에는 PECVD SiN_x 막 내부에 존재하는 Si-H 와 N-H bonds 상태의 수소 원자가 분리되어 실리콘 기판 내부로 확산되어 Si dangling bonds 와 결합되면서 결정 결함의 수소화가 이루어진다. 수소화의 효율성은 PECVD SiN_x 막의 열처리 온도에 매우 민감하며, 온도가 낮으면 수소 원자의 확산이 부족하고 (T<T2) 반대로 온도가 높으면 (T3<T) 수소 원자의 확산은 충분하지만 이미 passivation 이 이루어진 기판 내부의 Si-H 결합을 분리하여 수소화의 효율성을 감소시킨다 [5]. 이렇듯, co-firing 중에는 많은 물리적 현상이 동시에 발생하기 때문에 각각의 성능을 최적화하기에는 근본적인 어려움이 있다.

3.4 Firing for Achieving ~16% Efficient Screen-Printed Multicrystalline Silicon Solar Cells

Co-firing 의 단점을 극복하기 위한 방법으로 two-step firing 을 고안하였다. 열처리는 실리콘 태양전지 양산 라인에서 사용되는 conveyor belt furnace 와 RTP 를 이용하여 네 가지의 서로 다른 열처리 공정을 시도 하였다. 그림 3은 각각의 공정 조건에 대한 평균 τ_b 와 변환 효율을 나타낸다. 평균 ~2 us 수준이었던 기판의 τ_b 는 a) two-step belt furnace firing 공정에 의하여 ~13 us 까지 향상되었으며, b) belt furnace 에서의 co-firing 조건에서 ~18 us 수준으로, c) RTP co-firing 은 ~35 us 까지, 그리고

d) two-step RTP firing 조건에서는 ~48 us 까지 향상되었다. 그림 3은 또한 PECVD SiN_x 를 이용한 결정 결함의 수소화에 가장 좋은 결과를 보인 two-step RTP firing 조건이 실제로 제작된 태양전지의 변환 효율을 평균 15% 와 최고 효율 15.9% 를 만들어 냈음도 보여준다.

two-step RTP firing 공정이 최고 효율을 나타낸 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. PECVD SiN_x 에 의한 결정 결함 수소화와 BSF 의 형성은 1 단계에서 이루어진다. 이어 screen-printed contacts 의 열처리가 2 단계에서 이루어진다. 이때, Ag grid 의 punch-through 가 충분히 이루어지는 동시에 이미 수소화되어 있는 실리콘 기판 내부의 결정 결함들로부터 수소 원자가 분리되지 않도록 조건이 만들어져야 한다. 고속 열처리가 가능한 RTP 에서의 공정 조건을 최적화함으로써 PECVD SiN_x 를 이용한 결정 결함 수소화를 극대화하고 이어지는 전면 Ag grid 를 열처리하는 동안 이미 passivation 된 기판 내부의 Si-H 결함을 최대한 유지시켜줌으로써 τ_b 의 감소를 최소화하는 동시에 고성능 contacts (FF > 0.76) 의 형성이 가능했기 때문일 것이다. 실리콘 기판 내부에서의 Si-H 결함은 500 °C 이상에서 분리되기 때문에 수소화 공정 후에 이루어지는 screen-printed contact 을 신속하게 형성할 수 있는 RTP firing 조건을 최적화함으로써 가능한 것으로 생각된다.

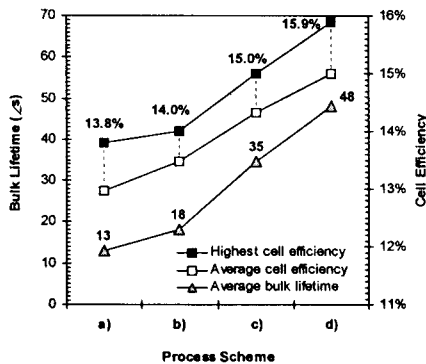


그림 3. 네 가지 열처리 공정 방법에 따른 다결정 실리콘 태양전지의 τ_b 와 변환 효율.

4. 결론

PECVD SiN_x 반사방지막과 screen-printed contacts 을 가지는 다결정 실리콘 태양전지의 결정 결함 수소화에 따른 기판 특성 향상 정도와

contact 특성 및 변환 효율은 열처리 공정에 따라 크게 달라질 수 있음을 확인하였다. 양산 라인에서 사용되는 conveyor belt furnace 를 이용한 co-firing 공정은 전면의 Ag grid contact 특성을 확보할 수 있지만, 결정 결함의 수소화와 후면 passivation 에는 충분한 기여를 할 수 없음을 알았다. 고속 공정이 가능한 RTP 를 사용하여 two-step 열처리 공정을 개발함으로써 PECVD SiN_x 를 이용한 결정 결함의 수소화를 극대화하는 동시에 screen-printed contact 의 성능을 최적화함으로써 변환 효율이 16% 에 근접하는 다결정 실리콘 태양전지를 제작할 수 있었다.

References

- [1] M. J. Kardauskas, M. D. Rosenblum, B. H. Mackintosh, and J. P. Kalejs, Proceedings of 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, D.C., 1996, p. 383.
- [2] P. A. Basore and D. A. Clugston, Proceedings of 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, D.C., 1996, p. 377.
- [3] Ji-Weon Jeong, Ph.D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, 2002.
- [4] S. Narasimha and A. Rohatgi, Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, 1997, p. 63.
- [5] J.-W. Jeong, M. D. Rosenblum, J. P. Kalejs, and A. Rohatgi, *J. Appl. Phys.*, 87, 7552 (2000).