

분자 동역학 계산을 통한 결정질 실리콘 태양전지 기판에 콜드 스프레이 전극 형성 시 발생하는 비정질 구리상에 대한 용융 온도 변화 연구

김수민¹⁾ · 강병준¹⁾ · 정수정¹⁾ · 강윤목²⁾ · 이해석^{1)*} · 김동환^{1)*}

¹⁾고려대학교 신소재공학과, 서울시, 136-713

²⁾고려대학교 그린스쿨대학원 에너지환경정책기술학과, 서울시, 136-713

Melting Point of Amorphous Copper Phase on Crystalline Silicon Solar Cells During Cold Spray using Molecular Dynamics Calculations

Soo Min Kim¹⁾ · Byungjun Kang¹⁾ · Sujeong Jeong¹⁾ · Yoonmook Kang²⁾ · Hae-seok Lee^{1)*} · Donghwan Kim^{1)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

²⁾KU.KIST Green School, Graduate School of Energy-Environment Policy and Technology, Korea University, Seoul 136-713, Korea

ABSTRACT: In solar industry, numerous researchers reported about cold spray method among various electrode formation technic, but there are no known a bonding mechanism of metal powder. In this study, a cross-section of copper electrode formed by cold spray method was observed and heterogeneous phase between silicon substrate and copper electrode was analyzed using morphology observation technic. SEM and TEM analysis were performed to analyze a crystallinity and distribution shape of heterogeneous copper phase. Molecular dynamics simulation was performed to calculate glass transition temperature of copper metal. In the result, amorphous copper phase was observed near interface between silicon substrate and metal electrode. The results of the molecular dynamics simulation show that an amorphous copper phase could be formed at a temperature below the melting point of copper because cold spraying resulted in a lower glass transition temperature.

Key words: Cold spray, Cu electrode, Molecular dynamics, Glass transition temperature

Subscript

FEM : finite element analysis

CZ : czochralski

SEM : scanning electron microscope

TEM : transmission electron microscopy

BOE : buffered oxide etch

PBC : periodic boundary condition

RDF : radial distribution function

1. 서론

태양전지 산업에서 생성된 전력을 회수하기 위한 접촉으로 서의 전극에 대한 개발은 항상 중요한 이슈를 차지하여 왔다. 태양전지의 성능이 초고효율을 향해 진행됨에 따라서 기존의 소성 공정의 문제점을 개선할 수 있는 전극 형성 방법이 요구되었다. 전통적으로 태양전지의 전극을 형성시키는 방법은 크게 Evaporation, Plating, Metal paste printing 으로 나눌 수 있다. 하지만 이와는 전혀 다른 운동 에너지에 의하여 전극을 형성시킬 수 있는 콜드 스프레이 방법을 이용하여 저온에서 접촉 전극을 형성할 수 있게 되었다. 콜드 스프레이 방식은 1~50 μm 사이의 직경을 가지는 금속이나 복합재료의 분말을 He 또는 N_2 와 같은 압축 가스를 약 300~1300 m/sec의 속도로 가속하여 분사할 경우 분말 소재의 소성 변형을 일으켜 기판과 결합을 생성시킬 수 있는 방법이다. 일반적으로 콜드 스프레이에서의 전극 형성 기구는 분사된 분말들의 충돌에 의하여 발생하는 순간적으로 높

*Corresponding author: lhseok@korea.ac.kr, solar@korea.ac.kr

Received April 15, 2015; Revised April 16, 2015;

Accepted April 17, 2015

© 2015 by Korea Photovoltaic Society

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>)

which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 응력과 변형으로 발생하는 온도로 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다¹⁾.

콜드 스프레이 기법을 이용하여 기판 위에 코팅을 형성하는 것은 기존 연구에서 많이 보고하고 있는 내용이지만, 사용된 금속 분말에 대한 입자와 입자 혹은 입자와 기판 사이의 결합 원리는 현상을 설명하는 연구 외에 상세하게 알려져 있지 않다. 입자간 혹은 기판과 입자 사이의 결합 원리를 분석하기 위하여, 유한 요소 해석(FEM) 기법을 응용하여 많은 연구가 진행되었다^{2,3)}. Assadi *et al.*은 콜드 스프레이 기법에서 입자간 충돌 및 기판과의 충돌을 시뮬레이션 하였을 때 구리 입자의 온도 상승 크기가 구리의 용융점보다 낮다고 발표하였다³⁾. 이러한 연구 결과를 참고로 할 때 콜드 스프레이 기법으로 형성된 구리 전극의 결합 원리에서 금속 입자의 용융 현상의 발생은 어려울 것으로 판단하고 있다. 따라서 구리 분말의 결합이 화학적인 결합인지 기계적인 결합인지 정확하게 분석해볼 필요가 있으며 이러한 결합은 어떤 기구를 통해서 발생하는지 알아내는 것에 많은 연구가 집중되고 있다.

본 연구에서는 콜드 스프레이 기법을 이용하여 형성된 구리 전극의 단면을 관찰하였을 때 발생하는 기판과 전극 사이의 이종상에 대한 분석과 계면 접합시 전극이 형성되는 기구를 설명하기 위하여 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 이와 더불어 기존 문헌에서 보고하고 있는 분사되는 구리 분말의 기판 충격시 발생할 수 있는 온도 변화를 토대로 본 연구에서 계산된 열역학적으로 가능한 변화에 관하여 고찰하려 한다.

2. 실험 방법

콜드 스프레이 시스템의 구조는 Fig. 1에 나타낸 것과 같으며, 전극 형성에 평균 1 μm 크기의 99% 구리 입자로 구성된 분말을 사용하였다. 구리 단일 입자의 초고속 분사시 결정질 실리콘 기판 위에 형성되는 전극의 형상을 관찰하기 위하여 캐리어 가스의 온도를 450°C로 유지하고, 압력을 4.0 bar로 설정하여 구리 입자를 분사하였다. 기존 문헌들에서 적용되었던 경험식에 의하면 노즐 디자인과 각 분사 조건에 의한 계산된 분사 속도는 640 m/s이며 자세한 노즐의 디자인 및 속도에 관한 계산 내용은 같은 연구진의 다른 문헌에 자세하게 기술되어 있다^{4,5)}.

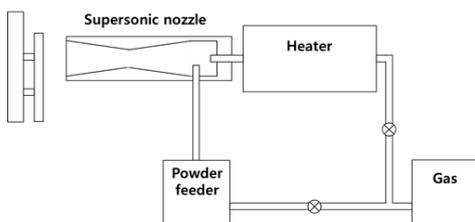


Fig. 1. 콜드 스프레이 코팅 시스템 개요

전극 형성에 사용된 기판은 결정질 실리콘 태양전지에 주로 사용되는 초크랄스키법(CZ)으로 제작된 P-type 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 공정 직전에 BOE 용액을 이용하여 자연 산화막을 제거한 후 즉시 기판 위에 전극을 형성하였다. 기판과 입자 사이의 계면 결합 거동을 관찰하기 위하여 입자의 공급 속도를 최소화하였다. 입자와 기판의 표면 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 평가하였으며, 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 수직단면을 관찰하였다.

이종상을 설명하기 위해서 분자 동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 사용된 분자동역학 프로그램은 MDynaMix를 이용하였으며, 분자간 역장은 Lennard-Jones, electrostatic, covalent bonds, angles 그리고 torsion angles 들의 Potentials를 고려하였으며, 주기 경계조건(PBC)을 이용하였다. 시뮬레이션의 조건은 1500°C에서 결정상태의 Unit cell을 안정화 시켜 구리를 용융상으로 전이 시킨다. 용융상으로의 전이가 완료된 상태를 기초하여 온도를 급냉하였을 때 Unit cell의 밀도(density)를 측정하였다. 급냉 조건은 10ps 동안 100K의 온도가 강하하도록 설정하였다. 시뮬레이션에 사용된 Unit cell은 3×3×3 단위를 가지며 원자의 숫자는 172개를 이용하였으며, NPT 앙상블을 이용하여 대기압의 조건을 사용하였다. 외부에서 인가되는 온도의 변화에 따른 Unit cell의 밀도 변화를 기록한 결과와 Unit cell 내부에 존재하는 원자의 공간분포함수(RDF)를 비교하여 결정상과 비정질상의 변화를 구분하였다.

3. 결과 및 고찰

결정질 실리콘 웨이퍼에 초음속으로 분사된 구리 단일입자의 전극 형성 형태를 SEM 분석을 통해서 확인하였다. 구리 입자가 장방향으로 퍼져있는 듯한 Jet 혹은 Crown 형상을 Fig. 2를 통해서 관찰할 수 있다.

구리 전극의 단면은 관찰하기 위하여 상기의 시편에 대하여 TEM 분석을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서는 단일 입자로 형성된 구리 전극의 전체적인 단면 구조를 나타내었는데, 결정질 실리콘 계면 부근에서 전극의 표면과는 다른 형태의 구조가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 구조의 특징

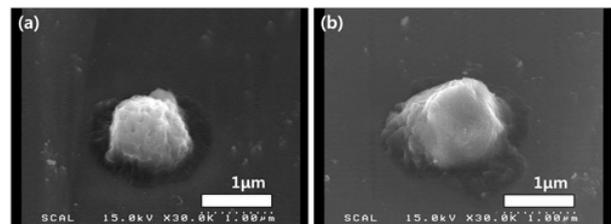


Fig. 2. 결정질 실리콘 표면에 형성된 콜드 스프레이 구리 단일 입자의 전극 형상

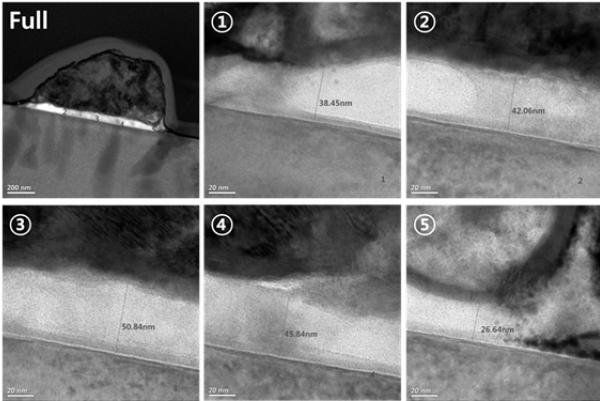


Fig. 3. 콜드 스프레이 구리 단일 입자의 단면 구조 TEM 결과

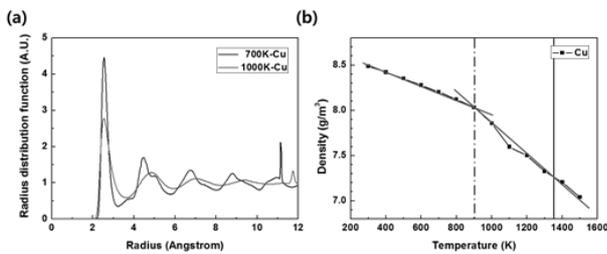


Fig. 4. 분자동역학 시뮬레이션 결과, (a) 구리의 온도에 따른 원자간 공간 분포 함수 비교, (b) 온도에 따른 밀도 분석

을 확인하기 위하여 구리 전극과 실리콘 사이의 계면의 위치에 따라 확대하여 그 크기와 이중상의 분포를 확인하였다. Fig. 3.1~3.5는 비정질상의 형태를 띠고 있으며, 이러한 상의 크기가 중심부에서 멀어짐에 따라 두께가 얇아지는 형태로 발견되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에서 관측된 비정질 상을 해석하기 위하여 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. Dmitri V. et al.에 의하여 발표된 논문 따르면 금속 Ni의 용융점이 유리전이온도(glass transition temperature) 보다 높다는 결과를 발표하였으며 약 1700 K의 용융점이 1200 K의 유리전이 온도를 통해서 낮은 온도에서 비정질 상을 유지함을 주장하였다⁶⁾. 이에 근거하여 본 연구에서는 금속 구리의 경우에 대하여 분자동역학 시뮬레이션을 통한 유리전이온도를 계산하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 나타낸 것과 같이 1000 K의 구리 용융상에 대한 공간분포 함수와 700 K의 과냉(super cooling) 상태의 공간분포 함수의 피크 위치에 큰 차이가 없는 비슷한 형태의 비정질 상을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

구리의 유리전이온도 계산 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 유리전이온도를 기준으로 온도의 변화에 따른 밀도의 변화 기울기가 달라지는 것을 알 수 있으며, 이는 구리의 용융점인 1200~1300 K의 온도보다 낮은, 약 900 K의 온도를 가지는 것을 알 수 있다. 기존의 유한요소해석 결과에서 나타난 용융점보다 낮은 온도를 가지는 해석에 기반 하여서도 실리콘과 구리 사이

의 계면에서 발생하는 비정질 상이 계면에 끼치는 영향에 관하여 생각해 볼 수 있다. 이는 기존의 유한요소해석으로 분석되었던 문헌의 내용과 부합하며, 입자와 기판의 충돌 시 계면의 온도가 금속 입자의 녹는점 이상까지 올라가지 않더라도 형성된 비정질 층의 유리 전이 온도 이상으로는 올라갈 수 있다고 생각할 수 있다. 또한 상승된 온도는 구리 입자의 연화를 유발하여 입자와 기판의 강한 결합 형성을 가능하게 할 것으로 예상된다.

4. 결론

태양전지의 전극을 형성하는 새로운 방법으로 콜드 스프레이 방식에 대한 관심이 집중되고 있다. 결정질 실리콘 기판 위에 구리 시료를 초음속으로 분사 시 Crown 형태의 전극을 표면에 형성할 수 있다. 형성된 전극의 단면을 TEM으로 관측한 결과 결정질 실리콘 기판과 구리 입자 사이의 계면 부근에서 비정질 구리인 것처럼 보이는 이중상이 관측되었다. 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 콜드 스프레이 과정에서 생성된 비정질상의 유리전이온도를 계산해 보았다. 분자동역학 시뮬레이션을 이용한 결과를 통하여 생각해 볼 때 기존 연구자들에 의하여 알려졌던 구리의 콜드 스프레이 공정에서 시료와 기판의 충돌 시 입자의 온도 상승 수치는 비정질 구리의 유리전이온도 이상으로 높아질 수 있을 것으로 사료된다. 콜드 스프레이 과정에서 나타나는 비정질상을 관측하고 순물질 구리의 유리전이온도 계산을 통하여 분사되는 시료의 입자와 입자간 혹은 입자와 기판간의 상호작용을 이해하는데 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20133010011760).

References

1. Singh, Harminder, T. S. Sidhu, and S. B. S. Kalsi. "Cold spray technology: future of coating deposition processes.", *Fracture and Structural Integrity*, 22, pp. 69-84, 2012.
2. King, P. C., Bae, G., Zahiri, S. H., Jahedi, M., & Lee, C., "An experimental and finite element study of cold spray copper impact onto two aluminum substrates.", *Journal of thermal spray technology*, 19, 3, pp. 620-634, 2010.
3. Assadi, H., Gärtner, F., Stoltenhoff, T., & Kreye, H., "Bonding mechanism in cold gas spraying.", *Acta Materialia*, 51, 15, pp. 4379-4394, 2003.
4. D.-Y. Kim, J.-J. Park, J.-G. Lee, D. Kim, S. J. Tark, S. Ahn, J.

- H. Yun, J. Gwak, K. H. Yoon and S. Chandra, "Cold Spray Deposition of Copper Electrodes on Silicon and Glass Substrates.", *Journal of thermal spray technology*, 22, 7, pp. 1092-1102, 2013.
5. Alkhimov, A. P., V. F. Kosarev, and S. V. Klinkov, "The features of cold spray nozzle design.", *Journal of thermal spray technology*, 10, 2, pp. 375-381, 2001.
6. Louzguine-Luzgin, D. V., Belosludov, R., Saito, M., Kawazoe, Y., Inoue, A., "Glass-transition behavior of Ni: Calculation, prediction, and experiment.", *Journal of Applied physics*, 104, 12, pp.123529, 2008.