

다결정 실리콘 태양전지의 상부 전극용 금속 박막 적용 The Application of Metallic Thin Film for Top Electrode of Poly-Si Solar Cell

김상수 성균관대학교 공대 전기공학과
임동건 성균관대학교 공대 전기전자 및 컴퓨터공학부
심경석 성균관대학교 공대 에너지 시스템 공학과
이준신 성균관대학교 공대 전기전자 및 컴퓨터공학부
김홍우 한국에너지기술연구소 태양광 발전팀
이만근 한국에너지기술연구소 태양광 발전팀

Sang-Su Kim Dept. of Electrical Eng., Sung Kyun Kwan University
Dong-Gun Lim School of Electrical and Computer Eng., Sung Kyun Kwan University
Kyung-Suk Shim Dept. of Energy System Eng., Sung Kyun Kwan University
Junsin Yi School of Electrical and Computer Eng., Sung Kyun Kwan University
Hong-Woo Kim Korea Institute of Energy Research, Photovoltaic Researcher Team
Man-Geun Lee Korea Institute of Energy Research, Photovoltaic Researcher Team

Abstract

We investigated grain boundary effect for terrestrial applications of solar cells with low cost, large area, and high efficiency. Grain boundaries are known as potential barriers and recombination centers for the photo-generated charge carriers, which make it difficult to achieve a high efficiency cell. To reduce these effects of grain boundaries, we investigated various influencing factors such as thermal treatments, various grid patterns, selective wet etchings for grain boundaries, buried contact metallizations along grain boundaries, and use of metallic thin films. From the various grid patterns we learned that the series resistance of solar cell reduced open circuit voltage and consequently decreased the cell efficiency. This paper describes the effect of various grid patterns and the employment of metallic thin films for a top electrode.

1. 서론

태양전지를 사용한 전력은 아직 기존의 상용전력에 비해 생산 단가가 높아서 생산단가를 낮추면 서도 변환 효율이 높은 태양전지의 제작이 필수적이다. 다결정 실리콘 태양전지는 단결정 태양전지의 70~80%에 달하는 변환 효율 달성이 가능하며, 웨이퍼 가격이 50% 정도 낮다. 태양전지의 효율은 광학적, 전기적 손실에 의해 제한을 받기 때문에 손실을 최소화시키기 위한 공정으로 전열처리(pretreatment), 게터링(gettering), 수소화 처리(hydrogen passivation)와 산화막 성장(oxidation) 등이 진행되고 있다. 다결정 실리콘은 결정입계(grain boundary)와 같은 결함들을 많이 포함하고 있어 태양전지의 광 변환 효율을 저하시킨다. 결정입계는 전위장벽을 형성하여 반송자의 흐름에 장벽을 주거나 계면에 존재하는 트랩 때문에 빛에 의해 생성된 반송자는 결정입계에서 재결합한다. 재결합은 다결정 태양전지의 소수 반송자 수명을 단축하고 변환효율을 감소시킨다. 본 논문은 태양전지의 저가, 대면적화를 위해서 다결정 실리콘을 사용하였고 고효율화를 위해 결정입계의 영향을 줄이기 위한 여러 가지 방법을 연구하였다.

다결정 실리콘 기판의 전열처리 전,후의 전기적 특성을 규명하여 결정입계의 영향을 살펴보았다. p-n 접합 후에 하부 전극과 기판 계면 또는 결정입계에서 발생하는 반송자 재결합 손실을 감소시키기 위해 기판 하부의 결정입계를 우선적으로 식각한 후에 후면 전계(back surface field)를 형성하였다. 기판 표면 결함에 의한 영향을 감소시키기 위해 다양한 상부 전극 형태를 시도하였다. 위에 열거된 여러 실험으로부터 태양전지 변환효율이 직렬저항 성분 때문에 수집효율이 낮아지는 것을 확인한 후, 직렬저항 성분을 줄이기 위해 상부 초박막 Cr금속으로 20nm이하의 금속 박막을 성장한 후 상부전극을 태양전지에 적용하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 실험은 기판의 크기가 10cm×10cm, 두께가 350 μ m, 비저항이 1~5 Ω -cm인 p-형 10cm×10cm 다결정 실리콘 웨이퍼를 출발 물질로 사용하였다. 결정입 크기 범위는 5~50 μ m이고 평균 크기는 16.9 μ m이다. 본 연구의 실험 순서와 특성 규명 요소들을 그림 1에 도시하였다.

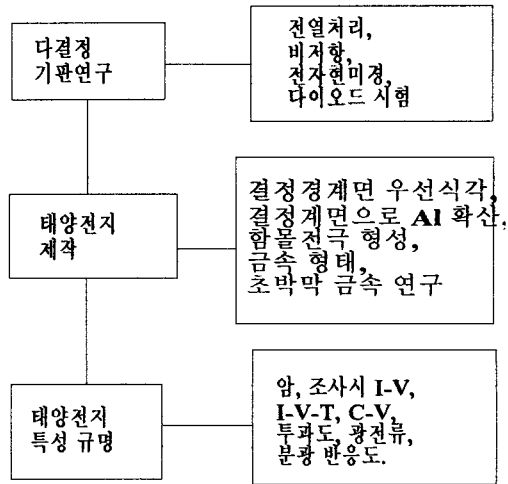


Fig. 1. The device fabrication procedures and characterization factors for poly-Si solar cells.

다결정 실리콘의 내부 결함을 줄이기 위해서 전 열처리 공정을 행하였다. 결정입계의 영향에 따른 비저항 성분변화는 4분 탐침법인 Signatone S-30L system을 이용하였다. 다결정 기판의 열처리 전, 후의 비저항 성분 변화와 탐침자 사이의 결정입계 갯수에 따른 저항성분을 측정하였다. 전열처리 전, 후의 다결정 기판의 물성적 특성을 규명하기 위하여 수직 구조와 수평 구조의 다이오드를 제작하였다. P-형 기판에 금속 Al(99.999%, Aldrich)을 성장한 후 질소 분위기에서 620°C에서 15분간 열처리하여 옴릭(ohmic) 접촉을 형성하였다. 쇼트키(Schottky) 다이오드 형성을 위해 전극으로 낮은 일함수 금속인 Cr(99.99%, Cerac), Yb(99.9%, Cerac), Al등을 열처리하지 않고 사용하였다.

KOH 또는 KOH+IPA+DIwater를 사용한 습식 식각으로 표면 처리 후에 POCl₃로 n-형 전면 확산을 행하였다. 4분 탐침법을 이용하여 n층의 비저항을 측정하였다. 다이오드를 제작하여 p-n접합 후 전기적 특성을 규명하였다. 전류-전압(I-V)특성과 전류-전압-온도(I-V-T) 특성은 Keithly 617 Electrometer와 Fluke 5100B Calibration로 연결시킨 컴퓨터로 측정하였다. 온도 가변장치로는 thermostatic oven(Type To-19, ANDO Electric, Co.)를 이용하였다. 정전용량-전압(C-V) 특성은 Booton 7200으로 규명하였다. 광학적 특성 규명을 위해 광원으로 할로겐 램프를 이용하여 빛조사시 전류-전압 특성을 조사하였다.

습식 식각을 이용하여 기판의 후면 처리에 다른 영향을 살펴보았다. 기판 하부 표면의 결정입계를 선택적으로 식각한 후에 Al으로 하부 전극을 형성

하였다. 후면 전극 형성후 620°C 15분간 질소 분위기 열처리로 후면 전계를 형성하였다. 상부전극은 빗살모양(comb)의 전극을 형성하였다. 후면 식각을 하지 않고 하부 전극을 형성한 전지와 분광반응도(spectral response)를 비교하였다. 분광 반응도는 Jobin Yvon XC-150 광원과 MAP23 monochromator controller를 이용하고 전류는 Keithley 617을 이용하여 측정하였다.

기판의 직렬저항 성분을 줄이고 반응자 수집효율을 높이기 위해 얇은 금속 박막 위에 기존의 빗살모양 전극을 형성하였다. Cr, Ag의 금속 박막을 두께 5~20nm로 형성 후 비저항 성분과 광투과도를 측정하여 투명한 전도막으로의 가능성을 살펴 보았고 암, 빛조사시 전류-전압 특성을 살펴보았다. 전극 형성에 따른 태양전지 출력 변수들을 살펴 보기 위해 (a)빗살(comb)모양의 전극, (b)결정입계로의 함몰전극, (c)기존의 전극에 결정입계로의 함몰전극이 혼합된 전극과 (d)초박막의 금속 위에 기존의 빗살 모양 전극형성의 4가지 전극형태로 조사되었다. 그림 2는 본 연구에서 시도된 태양전지의 상부 전극 구조이다. 전지의 상부 금속으로는 낮은 일함수 특성을 보이는 Cr, Al, Yb 금속을 이용하였다. 전극 형성은 약 10⁻⁶ Torr의 진공상태에서 기상 열증착(thermal evaporation)하였다.

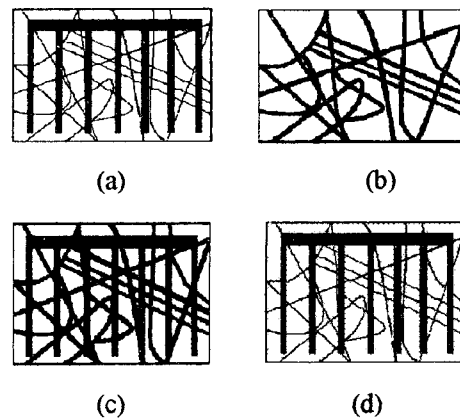


Fig. 2. Various top electrode patterns ; (a) comb type grid, (b) buried contact grid along grain boundaries, (c) a combination of (a) and (b), and (d) comb type plus ultra-thin metallic film.

3. 결과 및 고찰

다결정 실리콘 기판의 열처리 온도에 따른 비저항 성분 변화에서 결정입계의 영향으로 비저항 성분의 이산화 정도가 크나 일반적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항 값이 감소함을 볼 수 있다. 이는 열처리 온도가 높아질수록 다결정 기판의 결함 밀도 감소에 따른 전기 전도도 개선으로 해석이 가능하다. 전열처리는 900°C 이상을 권유하며 시간은 30분 이상의 조건이면 큰 영향을 미치지

않았다. 탐침자 사이의 결정입계의 갯수가 증가함에 따라 비저항 성분이 증가되었는데 이는 결정입계가 전하 반송자의 수집을 방해하고 있음을 나타낸다. 전열처리 전, 후의 다결정 기판에 Yb 금속으로 제작한 쇼트키 다이오드의 전류-전압-온도 특성을 통해 다이오드 누설전류, 이상계수, 전도 기구등을 학습하였다. 열처리 온도 900°C 이상에서는 전류-전압 특성 곡선에 약간의 개선이 있었으며, 차후의 다결정 전열처리로 900°C 이상에서 30분간의 열처리를 권유한다. 상부전극으로 이용한 Al, Cr, Yb는 낮은 일함수 특성을 보이는 금속이며 n-형에 오믹접촉을 형성하는 금속들이다. Yb는 증착하기가 용이하였으며 전류-전압 특성은 약간 더 우수하였다.

다결정 실리콘 기판을 초음파 세척하고 KOH와 KOH+IPA+DIwater를 사용하여 식각을 한 후 전면 확산을 POCl_3 로 확산하여 약 0.5 μm 의 접합 깊이를 얻었다. N층의 비저항은 4분 탐침법으로 10여군데의 측정결과 0.02~0.09 $\Omega\text{-cm}$ 를 얻었다.

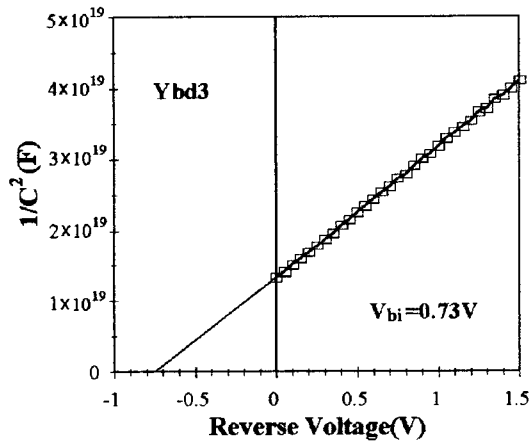


Fig. 3. A plot of $1/C^2$ -V for a poly-Si p-n junction diode.

그림 3은 p-n 접합 다이오드의 $1/C^2$ -V 특성곡선을 보이고 있다. $1/C^2$ -V 특성에서 기울기를 외삽법으로 구한 내부 장벽 전위(built-in potential)는 0.73V이며, 확산된 n층의 불순물 농도는 p형 기판의 불순물 농도에 따라 $2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \sim 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 으로 계산된다. 이는 n-층이 얇은 확산(shallow diffusion)으로 불순물 주입농도가 표면에서 약간 높고 p-n 접합 계면에서는 낮은 분포를 평균한 값이다. 또한 비저항 측정 결과로부터 계산된 n-형 불순물 농도가 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 범위에서 존재하고 있어 $1/C^2$ -V 결과는 비저항 측정 결과와 일치되는 범위에 있음을 알 수 있다. 그림 4에 p-n접합 후 제작된 다이오드의 암 상태에서 전류-전압 특성 곡선을 $\text{Log}(I)$ - $\text{Log}(V)$ 좌표로

도시하였다. 그림에서 3개의 서로 다른 곡선의 기울기는 다른 전도기구 현상 때문이다.

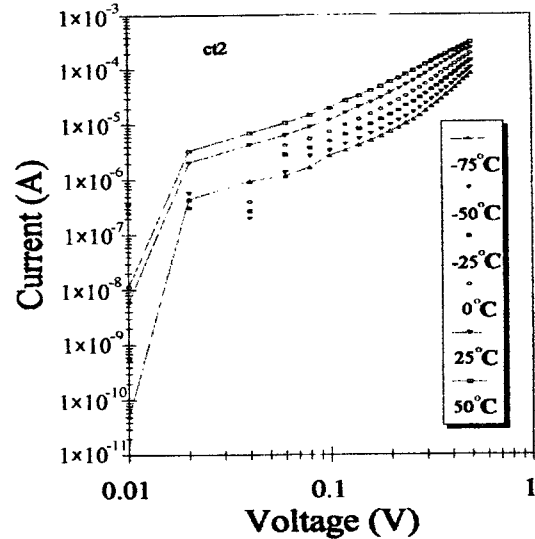


Fig. 4. $\text{Log}(I)$ - $\text{Log}(V)$ curve of the fabricated solar cell under dark condition.

저전계 영역의 전류 특성은 태양전지의 병렬저항(R_{sh})에 기인한 것으로 누설전류가 10^{-11} 에서 10^{-7}A 정도까지 범위하고 있다. 이는 광전류와 적어도 10^4 차수 이상을 보이고 있어 광 반응도는 우수하다고 사료된다. 고전계 영역의 전류 특성은 직렬저항 성분(R_s)에 의해서 주도됨을 보이고 있다. 중간 영역의 전계에서는 다수 반송자 확산이 전도 기구를 주도하고 있으며 기울기로부터 구한 이상계수는 1보다 크게 계산되었다. 재결합 영역이 암 상태에서는 전도기구를 주도하고 있지는 않으나 빛 조사시에는 저전계 영역에서 관측되었다.

전류의 전도 현상으로 부터 발생하는 표면 재결합과 직렬 저항 성분을 줄이기 위해서, 본 논문은 결정입계의 선택적 식각과 결정입계에 함몰전극을 형성하여 결정입계면에서 광생성된 반송자의 손실을 줄이기 위한 연구를 수행하였다. 단결정 실리콘의 결함을 드러내는데 사용되었던 Schimmel, Sirtl, Yang, Secco 식각액은 결정입계를 선택적으로 식각하면서 표면을 texturing하는 특성을 보였다. Schimmel 식각액을 기판 후면에 적용하고 하부 금속을 형성하여 광여기된 반송자가 결정입계면에서 손실됨을 줄이고자 하였다. 후면 식각을 하지 않고 하부전극을 형성한 전지와 후면 처리후 하부 전극을 형성한 전지의 빛조사시 분광 반응도를 비교해 볼 때 장파장대의 수집효율이 약간 개선되었다. 이는 기판 후면의 결정입계에서 재결합 손실이 감소되었음을 나타낸다.

기판 재료, p-n 접합, 후면 결정입계의 영향을 살펴본 후에 결정입계로 상부 합물전극을 형성한 태양전지의 특성을 살펴보기 위해 조사된 전극 형태는 크게 3가지 형태로

(a) 차광 면적이 9%인 빗살 모양 전극

(b) 결정입계로만 형성한 합물전극.

(c) 전극 (a)와 (b)가 혼합된 형태인 전극 형태

에 대해 조사하였다. 표 1은 3가지 종류의 태양전지의 빛조사시 전류밀도-전압 측정 결과를 보였다. 태양전지의 면적은 $0.11\text{cm}^2 \sim 2.1\text{cm}^2$ 까지 시도되었다. 빗살모양 전극의 차광면적(shading loss)은 4%~9% 였다.

Tab. 1. The variation of solar cell parameters for an input light intensity of $8.9\text{mW}/\text{cm}^2$.

변수 경우	개방전압 (V)	단락전류 (mA)	충실도 (%)	효율 (%)
경우(a)	0.42	1.01	46	16.8
경우(b)	0.44	1.14	43.1	18.7
경우(c)	0.44	2	40.6	2.36

기판 상부에서 결정입계의 영향을 감소시키기 위해 상부 합물전극을 형성하였다. 다결정 실리콘 기판은 결정입의 크기가 5~50mm 정도로 많은 차이를 보였다. 따라서 제작된 결정입계에 합물전극(경우 (b))을 형성한 경우는 빗살모양 전극(경우 (a))의 간격(0.4~0.8mm)보다 넓고 불규칙하고 광생성된 반송자들을 효과적으로 수집할 수 없어 태양전지의 효율이 개선되지 못했다. 합물전극의 단점을 개선하기 위해 핑거 간격이 0.4mm인 빗살모양 전극 구조에 결정입계에 합물전극을 추가로 혼합(경우 (c))하여 전극에 대한 차광 면적이 증가함에도 불구하고 전지의 단락전류 밀도를 향상시켰다. 전압을 -0.2V에서 0.6V까지 변화하였으며 전류 밀도는 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 달성하였다. 입사광 전력을 고려하면 전류밀도는 우수하다고 고려되나 개방전압은 비교적 낮은 0.41V로 측정되었다. 이는 비저항과 $1/C^2$ -V 측정 결과에서 보여진 바와 같이 표면 n층의 불순물 농도가 비교적 낮기 때문이다. 빗살모양 전극 구조에 결정입계로 합물전극을 혼합한 전지(경우 c)에서 향상된 효율은 개방전압보다는 단락전류의 개선에 의한 것으로 보아 수광면적은 증가하였지만 광생성된 반송자가 결정입계에서 재결합하는 손실과 전위장벽에 의한 방해가 줄어들어 광전류 수집이 증가한 것으로 생각된다.

지금까지의 실험 결과로부터 낮은 불순물 농도로 인한 기판의 직렬저항 성분을 줄이기 위해 초박막 금속으로 Cr, Ag을 두께 5~20nm로 유리기판 위에 형성하여 비저항 성분과 광투과도를 살펴 보았다. 그림 5는 Cr 금속 박막을 형성한 후의 광

투과도를 나타내었다. 10~20nm의 두께에서 80%~90% 이상의 높은 광투과율을 보였다. Ag의 박막은 $1.47 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 성분을 갖지만 10~20nm의 두께에서 80%이하의 낮은 광투과도를 보여 태양전지의 상부전면에 박막으로 증착하여 사용하기에는 부적당한 것으로 판단된다. Cr의 비저항성분은 $12.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 Ag의 비저항 성분보다 약간 높지만 광투과도가 우수하여 본 연구에 적용하였다. 빗살 모양 전극구조의 태양전지보다 20nm의 금속 박막 형성 후 빗살모양 전극을 형성한 전지는 충실도와 단락전류밀도의 개선으로 3% 정도의 효율 향상이 관찰되었다.

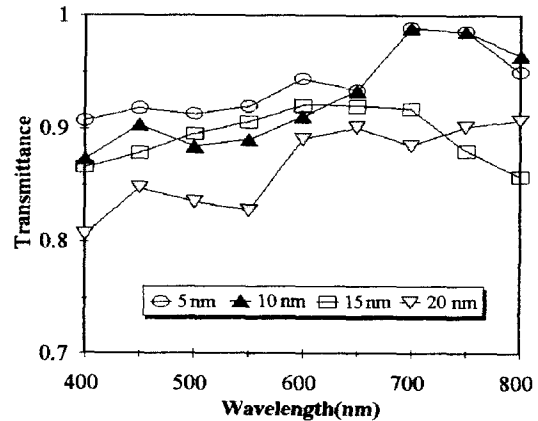


Fig. 5. Transmittance variations as a function of Cr thickness from 5nm to 20nm.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 전극 간격을 가진 여러 가지 전극 구조를 시도하였다. 기판의 직렬저항 성분을 줄이기 위한 전극 핑거간격 0.4mm으로 9% 차광면적의 전극을 형성한 전지는 광변환효율이 입사광전력이 $8.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 일때 17% 내외로 높게 나타났다. 결정입계에서 반송자 손실을 줄이기 위해 기존의 빗살모양 전극 구조와 결정입계로 합물전극을 혼합한 상부전극 형성으로 전지의 단락전류밀도가 향상되었다. 금속 Cr 박막을 20nm로 얇게 형성한후에 기존의 빗살모양 상부전극 형성으로 직렬저항 성분이 감소되어 충실도와 단락전류 밀도가 개선된 변환효율을 갖는 태양전지를 제작하였다. 향후의 연구는 기판 자체의 두께 감소, 개방전압을 증가시키기 위해 불순물 농도의 증가, 결정입계의 영향을 감소시키기 위한 선택 확산에 의한 결정입계의 최적화, 직렬저항 성분을 최적화하는 상부전극 설계 등 보다 개선된 전지 제작이 예상된다.