

광원의 특성에 따른 Boron-doped p-type Cz-Si 태양전지의 광열화 현상 분석

김수민¹ · 배수현¹ · 김영도¹ · 박성은¹ · 강윤목² · 이해석^{1†} · 김동환^{1†}

¹고려대학교 신소재공학과, ²고려대학교 그린스쿨대학원

An Analysis of Light Induced Degradation with Optical Source Properties in Boron-Doped P-Type Cz-Si Solar Cells

Soo Min Kim¹, Soohyun Bae¹, Young Do Kim¹, Sungeun Park¹, Yoonmook Kang²,
Haeseok Lee^{1†} and Donghwan, Kim^{1†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea University,
Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

²KU-KIST GREEN SCHOOL, Graduate School of Energy and Environment, Korea University,
Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

(2014년 4월 18일 접수: 2014년 5월 12일 최종수정: 2014년 5월 22일 채택)

Abstract When sunlight irradiates a boron-doped p-type solar cell, the formation of BsO_2i decreases the power-conversion efficiency in a phenomenon named light-induced degradation (LID). In this study, we used boron-doped p-type Cz-Si solar cells to monitor this degradation process in relation to irradiation wavelength, intensity and duration of the light source, and investigated the reliability of the LID effects, as well. When halogen light irradiated a substrate, the LID rate increased more rapidly than for irradiation with xenon light. For different intensities of halogen light (e.g., 1 SUN and 0.1 SUN), a lower-limit value of LID showed a similar trend in each case; however, the rate reached at the intensity of 0.1 SUN was three times slower than that at 1 SUN. Open-circuit voltage increased with increasing duration of irradiation because the defect-formation rate of LID was slow. Therefore, we suppose that sufficient time is needed to increase LID defects. After a recovery process to restore the initial value, the lower-limit open-circuit voltage exhibited during the re-degradation process showed a trend similar to that in the first degradation process. We suggest that the proportion of the LID in boron-doped p-type Cz-Si solar cells has high correlation with the normalized defect concentrations (NDC) of BsO_2i . This can be calculated using the extracted minority-carrier diffusion-length with internal quantum efficiency (IQE) analysis.

Key words light induced degradation, cz-si, inverse internal quantum efficiency, normalized defects concentration.

1. 서 론

최근 태양광 발전 관련 기술에서 태양전지의 고효율화 및 제조 비용의 저가화에 대한 필요성이 계속적으로 요구되고 있으며 이를 위해서는 저렴한 solar grade Cz-Si의 대량생산을 통한 고효율 태양전지를 제작하는 것이 무엇보다 중요하다. 결정질 실리콘 태양전지는 현재 태

양광 산업의 약 90%를 차지하고 있으며, boron-doped p-type 기판을 이용하는 경우는 그 중에서 약 40%에 달한다. Boron-doped p-type Cz-Si 기판을 이용하여 제작된 태양전지는 태양광에 노출될 경우 시간의 흐름에 따라 태양전지의 에너지변환효율(power conversion efficiency)이 감소하는 광열화(light induced degradation, LID) 현상이 발생한다.¹⁾ 광열화 현상은 p-type 실리콘 태양전지 효율

[†]Corresponding author

E-Mail : lhseok@korea.ac.kr (H. Lee, Korea Univ.)

donghwan@korea.ac.kr (D. Kim, Korea Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

이 상승함에 따라 점차 중요해지고 있다. 일례로 연구실 수준의 소면적 결정질 실리콘 태양전지 최고 기록(24.7%)을 보유한 호주 UNSW의 PERL Cell²⁾의 경우 광열화 현상으로 인해 효율이 10% 정도 감소하였으며,³⁾ 상업용 결정질 실리콘 태양전지의 경우 3~7%의 효율이 감소되는 것으로 보고되고 있다.⁴⁾ 광열화 현상으로 인하여 고효율 태양전지 산업 분야에서는 boron-doped Cz-Si 기판에서 phosphorus-doped Cz-Si 기판으로 대체하려는 움직임이 대두 되고 있다.

광열화 현상은 Cz-Si 내부에 확산되어 있는 substitutial boron(B_s) 과 interstitial oxygen dimer(O_{2i})의 결합으로 생성된 boron oxide complex(B_sO_{2i})로 인하여 발생한다고 알려져 있다. B_sO_{2i}는 bistable state(square or staggered) 상태로 존재하기 때문에 빛이 조사될 경우 일련의 반응 단계를 거쳐 두 개의 상태가 전환되며 전자와 정공을 소모하게 되어 소수캐리어 수명을 떨어뜨리는 원인으로 지적되고 있다.⁵⁾ 이렇게 생성된 B_sO_{2i} 화합물은 암(dark) 상태에서 200°C로 온도를 유지시킨 상태에서 10분간의 열처리를 거치게 되면 초기 상태의 효율로 회복이 되는 현상이 보고 되었고 이러한 과정을 회복(Recovery) 과정이라고 명명한다.¹⁾ B_sO_{2i}의 농도를 측정한다면 얼마만큼의 LID가 발생하였는지 판단할 수 있기 때문에 여러 가지 측정 방법들이 논의 되어 왔다. 대부분의 연구자들은 quasi-steady states photo-conductance decay(QSSPC)를 이용한 소수캐리어 수명(minority carrier life time: MCLT)을 측정하여 평균화된 결함 농도(normalized defect concentration: NDC)를 계산 함으로써 정량적인 분석을 수행한다.⁶⁾ 이와는 다른 방법으로 Cz-Si 기판 표면에 Light beam induced current(LBIC)를 이용한 스캐닝을 통해서 소수캐리어의 확산 거리를 확인하는 방식으로 NDC를 정의하는 방법이 발표되었다.⁷⁾ 본 연구에서는 Cz-Si 태양전지의 광열화 현상에 대한 분광분석을 수행하여 시간 경과에 따른 열화의 추이를 동역학적으로 확인하였으며 태양전지 시뮬레이션 기법을 응용하여 광열화 과정에서 발생하는 양자 효율의 변화를 계산하였다. 이와 더불어 Cz-Si 태양전지의 광열화 전/후의 양자 효율 분석을 이용하여 소수캐리어의 확산 거리를 도출 함으로써 NDC를 계산하였다.

2. 실험 방법

Boron-doped p-type Cz-Si 태양전지의 광열화 현상을 관찰하기 위하여 다음과 같이 진행하였다. 가장 먼저 boron-doped Cz-Si 기판을 이용하여 SP 태양전지(screen printed solar cell)를 제조하였다. 제조에 사용된 반사 방지막(anti reflection coating: ARC)은 SiN_x를 사용하였

으며 전면 전극은 Ag, 후면 전극은 Al로 형성하였다. 광열화 현상 측정에 앞서 암(dark) 상태에서 200°C, 10분간 열처리를 한 뒤, 양자 효율 분석(quantum efficiency) 및 Light IV 분석을 수행하였다. 광원을 이용하여 태양전지에 빛을 조사하면서 생성되는 개방전압을 시간의 흐름에 따라서 관찰하였다. 개방전압의 변화가 더 이상 일어나지 않게 되는 시점에서 빛의 조사를 중지하고 양자 효율 분석 및 Light IV 분석을 수행하였다.

광원의 종류에 따라 광열화 현상의 추이를 살펴보기 위하여 Xenon lamp와 Halogen lamp를 이용하여 실험을 진행 하였다. Xenon lamp(100~1700 nm)의 경우 자외선 영역의 파장 범위를 가지기 때문에 태양전지의 표면에서 주로 작용하는 반응에 초점을 맞추어 분석을 진행 할 수 있다는 장점이 있다. 반면에 Halogen lamp(400~5000 nm)의 경우 적외선 영역까지 파장 범위를 가지기 때문에 장파장 영역의 광 반응성을 확인할 수 있으며 태양전지 표면에서 후면까지 반응하는 결과를 확인할 수 있다.

또한 광열화의 정도나 속도가 광원의 세기에 따라서 달라지는지를 확인하기 위하여 1SUN과 0.1SUN의 광량에서 실험을 진행 하였다. 빛의 조사 조건을 초기 상태에서 광열화 실험을 한번만 진행한 경우와 다시 초기 상태로 만든 뒤 두 번째로 광열화를 발생시켜 각각의 태양전지 특성 변화를 관측 하였다. 이러한 실험의 이유는 첫 번째로 광열화 현상이 회복 공정을 통해서 완벽하게 회복이 될 수 있는지 확인하는 목적이 있으며, 두 번째로는 광열화가 다시 발생할 경우 광열화 한계의 고정 여부를 관찰하기 위함이다.

광열화 실험에 사용된 boron-doped p-type Cz-Si 기판의 비저항은 2.0 Ω-cm이며 소수캐리어 수명은 약 45 μsec이다. 기판의 두께는 200 μm를 이용하였으며 기판의 전면에 요철(texture) 구조를 형성하여 빛의 수집이 원활하게 이루어 지도록 하였다. 시편 제작은 일반적인 SP 태양전지 제조 공정을 이용하였으며, 각 시편간의 태양전지 특성의 차이는 0.5% 이내로 유지하였다. 태양전지의 소수캐리어 확산 거리를 계산하기 위하여 inverse internal quantum efficiency 방법을 이용하였다. 이 방법은 측정된 외부 양자 효율(external quantum efficiency: EQE)에 전면 반사율을 제외하여 계산한 내부 양자 효율(internal quantum efficiency: IQE)의 역수로 소수캐리어 확산 거리를 계산하는데 구체적인 식은 다음과 같다.⁸⁾

$$IQE \approx IQE_{base} \approx \frac{\alpha_{eff} L_b}{\alpha_{eff}^2 L_b^2 - 1} \left\{ \alpha_{eff} L_b - \frac{\frac{S_b L_b}{D_b} + \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)}{1 + \frac{S_b L_b}{D_b} + \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)} \right\} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$L_{eff} = L_b \frac{\frac{S_b L_b \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right) + 1}{\frac{S_b L_b}{D_b} + \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)}}{\frac{S_b L_b \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right) + 1}{\frac{S_b L_b}{D_b} + \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)}} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\frac{1}{IQE} \approx 1 + \frac{1}{\alpha_{eff} L_b} \quad \text{Eq. (3)}$$

여기서 L_{eff} 는 유효 소수캐리어 확산 거리(the effective minority carrier diffusion length), L_b 는 체적 내부 소수 캐리어 확산 거리(the bulk diffusion length), W 는 베이스 영역의 두께(the base region thickness), S_b 는 후면재 결합속도(the back surface recombination velocity) 값을 나타낸다. 유효흡수계수(the effective absorption coefficient: α_{eff}) 는 다음과 같은 식을 가진다.

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha}{\cos(\theta_1)} \quad \text{Eq. (4)}$$

여기서 α 는 기판 물질의 흡수 계수를 의미하며 θ_1 은 기판을 통과하는 빛의 각도를 나타내는데, 태양전지에 수직으로 광원이 입사할 경우 그 값이 1이 되기 때문에 유효흡수계수는 흡수 계수와 같은 값을 가지게 된다. 내부 양자 효율과 흡수 깊이에 대한 그래프에서 $1/IQE$ 값과 α_{eff} 를 알 수 있으므로 L_{eff} 값을 기울기의 역수로써 쉽게 추출할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

태양전지에 조사한 광원의 종류를 변경하여 광열화 실험을 수행하였을 때 동역학적 관측(kinetics monitoring)은 Fig. 1 과 같다. 준비된 시편에 광원을 조사한 뒤 4시간 동안 관측한 결과 Halogen lamp의 개방 전압 감소율이 더 빠른 것을 확인할 수 있다. Xenon lamp는 Halogen lamp 대비 단파장 스펙트럼 비율이 높아 태양전지표면에서 주로 광 흡수가 일어나므로 후면까지 영향을 줄 수 있는 Halogen lamp 대비 광열화가 상대적으로 느리게 일어난 것으로 판단된다. 이 외 에너지가 높은 광에 의한 회복 현상에 의한 영향성은 추후 평가 예정이다.

광열화 재현성 확인을 위하여 광열화 진행이 완료된 태양전지를 암(dark)상태 200 °C, 10분간 열처리하여 초기 상태로 되돌린 후 다시 Halogen lamp로 4시간 동안 광열화 실험을 진행하였고 열화 과정이 완료된 이후 Light IV와 QE 를 이용하여 특성 변화를 관찰 하였다. 17.9 % 효율의 태양전지의 경우 에너지 변환효율은 약 0.06 % 감소 하였으며, 개방전압은 1mV 감소 하였고 나머지 값들에서는 큰 변화폭은 관측되지 않는다. 1, 2차 광열화 결과를 비교 하였을 때 에너지 변환효율차이는 0.01 %

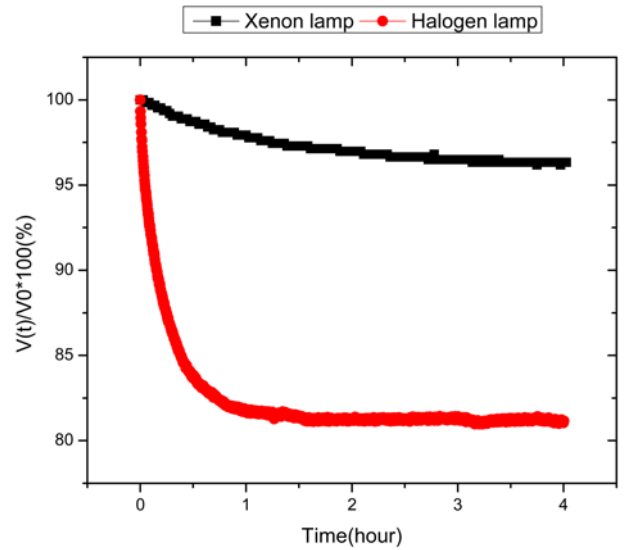


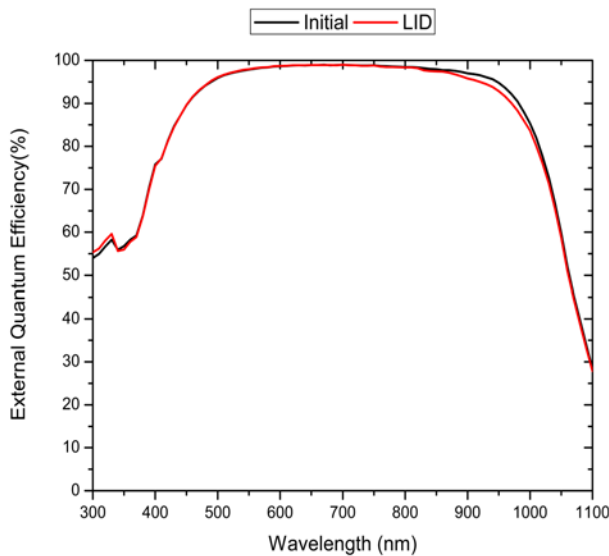
Fig. 1. Kinetics monitoring of light induced degradation with optical source. Y-axis means normalized values calculated by initial value, which can be compared with light induced degradation in depend on optical source.

이내로 유지 되었고, 개방 전압의 변화는 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 광열화 회복 공정을 통해서 초기 상태로 되돌아 갈수 있음을 의미하고, 최종적으로 발생하는 광열화 현상은 태양전지의 기판 내 불순물 양과 태양전지 자체의 passivation 특성에 맞춰 개방전압의 감소한계가 결정되어 있다는 점을 의미한다. 태양전지의 특성 변화가 크지 않은 이유는 태양전지의 효율이 낮을 수록 소수캐리어의 확산 거리가 짧아지기 때문에 광열화 결합 물질을 많이 생성하지 못하기 때문인 것으로 생각 된다. 18.6 % 를 기록한 태양전지에서는 약 0.5 %의 전환 효율이 감소 하였으며 개방전압의 경우 약 7mV 감소하는 것으로 나타났다. 전환 효율이 0.7 % 증가하였지만 광열화로 인한 전환 효율의 감소는 약 8배가 증가 하였으며 개방전압의 경우 7배로 감소한 것을 알 수 있으며 이러한 사실로 미루어 볼 때 태양전지의 소수캐리어 수명이 중요한 요인으로 작용할 수 있다고 생각된다.

태양전지에 조사되는 광원의 파장이 동일한 경우 그 강도(Intensity)의 차이에 따라서 광열화 현상의 변화가 발생하는지 확인하기 위하여 1SUN 과 0.1SUN 의 에너지밀도를 가지는 광원을 조사하여 실험을 진행하였다. 태양전지의 초기 상태에서 Light IV 측정을 한 뒤 각각의 광원에서 열화가 완료된 시편의 성능을 측정 한 결과를 Table 1에 정리하였다. 각각의 광원에서 광열화에 걸리는 시간은 1SUN의 경우 7시간이 소모 되었고 0.1SUN의 경우 24시간이 소모 되었지만, 최종적인 전환 효율의 변화는 1SUN 에서 0.39 % 0.1SUN 에서 0.42 % 로 거의 같은 값을 가지는 것을 알 수 있으며, 개방전압의

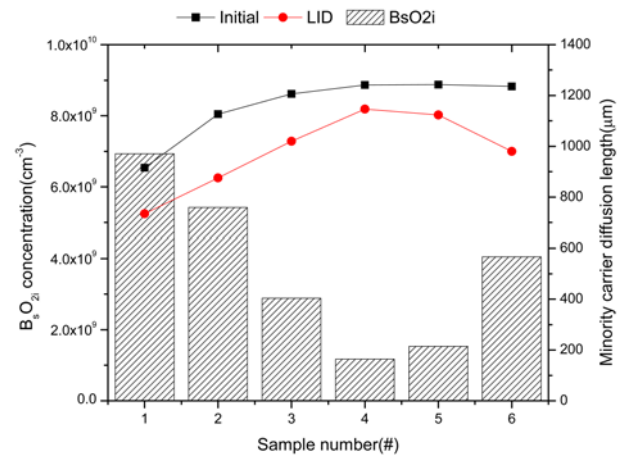
Table 1. Light IV analysis for solar cells before and after light induced degradation.

Factor	Condition	Jsc(mA/cm ²)	Voc(mV)	Fill Factor(%)	Efficiency(%)
Light source	Initial	37.49	628.0	78.83	18.61
	Xenon LID	37.15	621.2	78.69	18.16
	Halogen LID	37.07	621.4	78.75	18.14
Light injection time	Initial	36.95	616.0	78.66	17.91
	LID	36.92	615.0	78.56	17.85
	2nd LID	36.90	615.0	78.6	17.84
Light intensity	Initial	37.46	630.0	78.83	18.61
	1SUN LID	37.37	625.0	78.03	18.22
	0.1SUN LID	37.47	621.0	78.17	18.19

**Fig. 2.** External quantum efficiency(EQE) for boron-doped Cz-Si solar cells before and after LID.

경우 각각 5 mV, 9 mV 로 차이가 많이 나는 것을 확인할 수 있다. 이는 광원의 세기가 광열화 속도를 촉진시키는 역할을 하는 것으로 생각되며, 광원의 조사 시간이 길어짐에 따라 광열화 결함의 생성이 소폭 증가하는 결과를 가져오는 것으로 보인다.

Boron-doped Cz-Si 태양전지의 광열화 전/후의 분광반응도를 확인하기 위하여 외부양자효율(EQE) 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 에서 800~1000 nm 파장 영역의 외부 양자 효율이 광열화 이후에 감소한 것을 관찰하였다. 이러한 장파장대역 분광 반응성의 감소는 일반적으로 태양 전지 후면 부근 위치에서 소수캐리어의 재결합이 증가 하거나 태양전지 웨이퍼 자체의 소수캐리어 수명 변화로 발생할 수 있다. 일반적으로 알려진 광열화 현상의 경우 p-type 웨이퍼 내부에 도핑 되어 있는 Boron 과 웨이퍼 내부에 존재하는 Oxygen의 결합으로써 설명하며, 확산할 수 없는 Boron 대신 Oxygen dimer 의 확산에 의해 발생한다. 따라서 Fig. 2 와 같은 분광 반응성의 감소는 태양전지 후면 부

**Fig. 3.** Minority carrier diffusion length and normalized defect concentration(NDC) before and after light induced degradation.

분에 집중적으로 B_2O_3 의 형성이 이루어 짐으로써 발생하는 것이 아니라 태양전지 웨이퍼 내부에 Boron이 도핑 되어 있는 전체 영역에서 B_2O_3 가 발생함으로 웨이퍼 자체의 소수캐리어 수명을 감소시켜 소수캐리어의 확산 거리가 짧아짐으로써 전극에 수집되는 수집 확률을 낮추어, 후면에서 생성된 전자-정공 쌍이 전면 전극으로 잘 수집되지 않기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 2 의 결과로써 태양전지의 소수캐리어 수명의 변화가 수집 확률의 변화를 불러 일으켜 분광 반응성의 차이로 확인할 수 있다는 결론을 이끌어 낼 수 있게 된다. 그러나 이러한 분광 반응성의 차이는 어느 특정 파장에서 발생하는 것이 아니라 넓은 영역의 파장 대에서 조금씩 다르게 나타나기 때문에 이러한 분광 반응성의 차이를 정량 비교 하기 위하여 $1/IQE$ 그래프에서 소수캐리어의 확산 거리를 추출하는 방법을 시도하였다.

광열화 전/후의 IQE 측정을 통하여 소수캐리어의 확산 거리를 계산한 결과를 Fig. 3 에 정리하였다. 태양전지의 종류와 전환 효율에 따라서 소수캐리어의 확산 거리가 차이가 나는 것을 확인할 수 있으며 광열화 전/후의 확산 거리 변화로써 소수캐리어 수명을 반추해 볼 수 있다. Fig. 3 에서 확인할 수 있는 것과 같이 초기

상태와 광열화 상태의 확산 거리 차이가 증가하고 최종 확산 거리가 줄어들수록 NDC 값이 증가하는 경향을 보이고 있다. IQE 측정 결과를 이용하여 분석한 결과는 실제 광열화 과정을 잘 해석한 것으로 생각되며 간편한 방법으로 각 시편간의 광열화 정도를 비교해 볼 수 있는데 그 의의가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 boron-doped p-type Cz-Si 기판을 이용하여 생성된 태양전지의 광열화 현상을 관찰 하였다. 광원의 파장에 따른 광열화 거동의 변화를 관측하기 위하여 단파장 영역에 위치하는 Xenon lamp와 장파장 영역에 위치하는 Halogen lamp를 이용하여 실험을 진행 하였으며 광원을 조사한 뒤 4시간 동안 관측한 결과 Halogen lamp의 전압 감소율이 더 빠른 것을 확인할 수 있다. 이는 Halogen lamp의 파장이 상대적으로 길어 태양전지의 두께 방향으로 고르게 흡수될 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 태양전지의 광열화 현상의 재현성을 확인하기 위한 실험 결과 회복 과정 이후 초기 상태로 되돌아갔을 경우 광열화의 한계는 그대로 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 광열화의 경우 태양전지의 전환 효율이 높을 수록 그 영향이 크게 나타나는 경향을 보이며 전환 효율이 18% 이상의 태양전지에서는 17% 태양전지에 비해 약 8배 이상의 열화를 나타냄을 확인하였다. 조사되는 광원의 세기와 광열화 사이의 연관성을 확인한 결과 광원이 1SUN에서 0.1SUN 으로 약해짐에 따라 광열화 한계에 도달하는 시간이 약 3배정도 증가하였으며, 개방 전압의 감소분이 증가하였다. 이로 미루어 보아 태양전지의 광 조사 시간이 길어질 수록 광열화 결함의 생성이 소폭 증가하는 것으로 보인다. IQE 측정결과를 이용

하여 소수캐리어의 확산 거리를 계산할 수 있었고, 이를 이용하여 평균화된 결함 농도(NDC) 값을 계산하여 각 시편간의 광열화 정도를 수치적으로 비교해 볼 수 있었다.

감사의 글

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

References

1. H. Fischer and W. Pschunder, pp. 404-411, Presented at the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 10th, p. 404-411 (Palo Alto, CA, 1974).
2. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza, Appl. Phys. Lett. **73**, 1991 (1998).
3. J. Knobloch, S. Glunz, V. Henninger, W. Warta, W. Wettling, F. Schomann, W. Schmidt, A. Endros and K. Miizer, Proc. 13th European PVSEC, p. 9 (1995).
4. S. Sterk, K. Miizer and S. Glunz, Proc. 14th European PVSEC, p. 85 (1997).
5. M. H. Du, H. M. Branz, R. S. Crandall and S. B. Zhang, Program Review Meeting, Presented at DOE Solar Energy Technologies, NREL/CP-590-39021 (Denver, Colorado, 2005).
6. S. W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch and W. Wettling, Proc. 2nd WCPSEC, p. 1343 (1998).
7. M. Wilson, P. Edelman, A. Savtchouk, J. D'Amico, A. Findlay and J. Lagowski, J. Electron. Mater., **39**(6), 642 (2010).
8. S. Keller, M. Spiegel, P. Fath, G. P. Willeke and E. Bucher, IEEE Trans. Electron. Dev., **45**(7), 1569 (1998).