

# 결정질 실리콘 태양전지 전면전극 형성기술 개발 동향



조성빈  
고려대학교  
신소재공학부  
박사



김희수  
고려대학교  
신소재공학부  
박사교정



허주열  
고려대학교  
신소재공학부  
교수

## 요 약

현재 태양전지 시장의 80% 이상을 차지하는 결정질 실리콘 태양전지에서 전면전극(front-side metallization)은 태양전지의 효율과 제조단가에 크게 영향을 미치는 주요 인자이다. 태양전지의 발전단가를 낮추기 위해 결정질 실리콘 태양전지의 기술개발이 고효율화와 동시에 제조단가를 절감하는 방향으로 진행되는 추이에 따라 전면전극 제조기술에서도 소재 및 공정단가의 절감과 고성능 전극 형성을 위한 새로운 소재 및 공정 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 본 논문에서는 현재 상용 결정질 실리콘 태양전지 제조에서 95% 이상으로 가장 널리 적용되고 있는 Ag 페이스트를 사용한 스크린 인쇄 전극을 중심으로 전면전극 제조기술의 현황 및 향후 전망에 대해 논하고자 한다.

## 서 론

세계 태양광산업은 2012년 중국의 저가화 공세에 의해 많은 기업들이 위기에 처했으며, 태양광 시장의 수요 감소와 공급 과잉으로 인한 일시적 정체를 겪었음에도 불구하고 태양광 시장은 현재 꾸준히 성장하고 있다. 최근 IHS의 발표에 따르면, 올해 모듈 설치규모는 2014년 44 GW 대비 30% 이상 성장한 57 GW에 달할 것이며 2019년에는 약 73 GW에 달할 것이라고 전망되고 있다.<sup>[1]</sup> 향후 태양광 시장은 미국과 중국으로 확대되면서 지속적으로 성장할 것으로 예상되고 있다.

현재 태양전지 시장은 80% 이상이 결정질(단결정 혹은 다결정) 실리콘에 기반한 태양전지가 차지하고 있으며, 상용 결정질 실리콘 태양전지의 95% 이상은 전면전극(front-side metallization)을 Ag 페이스트를 사용한 스크린 인쇄 후 고온소성 공정을 통해 제조되고 있다. 스크린 인쇄법에 의한 전극 제조기술은 1970년대에 처음 실리콘 태양전지에 적용된 이후 공정의 단순성과 자동화를 통한 높은 생산성(throughput)으로 인해 현재까지 독점적 지위를 유지하고 있다. 태양전지의 발전단가를 낮추기 위한 결정질 실리콘 태양전지의 고효율화와 제조단가 절감에 대한 기술개발이 지속적으로 진행됨에 따라 전면전극 제조기술에서도 저비용 고효율 전극 형성을 위한 새로운 소재 및 공정 개발이 요구되고 있다. 이는 결정질 실리콘 태양전지의 효율과 제조단가에 미치는 전면전극의 영향이 매우 높기 때문이다. 태양전지의 고효율화를 위해서는 전극의 선폭을 감소시켜 shading loss를 줄임과 동시에 전극의 접촉저항과 선저항을 감소시킴으로써 fill factor(FF)를 높이는 것이 필요하며, 태양전지의 제조단가를 절감하기 위해서는 현재 제조단가에서 약 40%를 차지하는 Ag 페이스트의 사용량을 줄이는 것이 필요하다.

Ag 페이스트를 이용한 스크린 인쇄 전극이 지닌 문제점을 해결하기 위한 대안으로서 최근 Ni/Cu 도금 전극, 비접촉 인쇄 전극, 인쇄법과 도금을 혼합한 하이브리드 전극 등 다양한 전면전극 형성 방법이 주목 받고 있다. 그러나 2014년 독일에서 개최된 '5th Workshop on Metallization'의 참가한 산학연 연구자들을 대상으로 한 설문조사에 따르면 향후 10년간은 상용 결정질 실리콘 태양전지에서 Ag 페이스트를 사용한 스크린 인쇄전극이 60% 이상을 점할 것으로 예상하고 있다.<sup>[2]</sup> 이는 Ag 페이스트와 인쇄용 스크린 mesh의 개발이 지속됨에 따라 직렬저항의 큰 증가 없이 전극의 선폭을 50  $\mu\text{m}$ 까지 감소시키는 것이 가능하고 또한 고온소성 공정시에 일어나는 계면반응에 대한 이해가 증진되면서 높은 면저항( $R_{\text{sh}} > 100 \Omega/\text{sq}$ )의 에미터 Si에 낮은 접촉저항을 갖는 Ag 페이스트가 개발되고 있기 때문이다. 본론에서는 상용 결정질 실리콘 태양전지의 전면전

극 형성기술에 대한 현황과 향후 전망에 대해 보다 구체적으로 기술하고자 한다.

## 본 론

### 결정질 실리콘 태양전지의 전면전극

태양광 발전 시스템 중 태양전지 모듈 가격이 가장 큰 비중을 차지하고 그 이외의 설치 및 유지비용은 태양전지의 총 면적에 비례하기 때문에 태양전지의 효율 증가는 시스템 제조 단가를 낮출 뿐 아니라, 발전 단가를 낮추는 중요한 방법이다. 따라서 발전단가를 낮추기 위한 결정질 실리콘 태양전지의 연구 방향은 현재 크게 태양전지의 변환 효율 향상과 태양전지의 제조단가 절감의 두 방향으로 대변될 수 있다.

현재 초고효율 실리콘 태양전지로는 Panasonic에서 개발한 143.7  $\text{cm}^2$ 의 면적, 98  $\mu\text{m}$  두께의 실리콘을 이용하여 에미터와 BSF를 후면에 형성한 HIT-IBC 구조로 25.6%의 변환효율을 달성하였다.<sup>[3]</sup> 그러나 현재 양산형 결정질 실리콘 태양전지의 대부분을 차지하는 평면형 p-n 접합과 BSF를 갖는 기본구조(그림 1)의 태양전지는 18~19% 양산

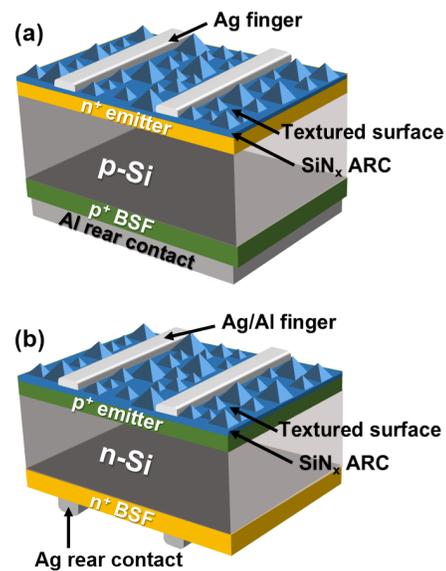


그림 1. (a) p형과 (b) n형 실리콘 태양전지 구조의 모식도

효율에 머무르고 있는 상황이며 초고효율 태양전지와는 큰 차이가 있다. 현재의 상용 실리콘 태양전지는 대부분 p형 실리콘 웨이퍼에 기반한 태양전지이다(그림 1a). 이는 p형 실리콘 잉곳제조용 용이성과  $\text{POCl}_3$ 를 이용한 표면  $n^+$  에미터층 형성 공정 그리고 PECVD를 이용한  $\text{SiN}_x\text{:H}$ 에 의한 표면 passivation 및 반사방지막(ARC) 형성 공정의 용이성에 기인한다. 그러나 p형 실리콘 태양전지는 입사광에 의해 p형 첨가원소인 boron이 불순물 산소원소(O)와 결합된 B-O complex를 형성함으로써 초기 변환효율 감소를 유발하는 광유기열화(light-induced degradation, LID) 현상을 나타내는 문제점을 가지고 있다. N형 실리콘 웨이퍼에 기반한 n형 태양전지는 LID 현상이 근본적으로 제거되고 또한 비교적 가격이 저렴한 solar grade (~9N)에 함유된 금속 불순물로 인한 carrier lifetime 감소효과가 적다. 따라서 현재의 양산화 장비를 활용할 수 있는 n형 웨이퍼에 기반한 태양전지의 개발 및 양산이 진행되고 있으며 향후 점차 n형 실리콘 태양전지의 시장 점유율이 높아질 것으로 예상되고 있다.<sup>[4]</sup>

기본구조의 결정질 실리콘 태양전지의 전극은 현재 공정의 단순성과 자동화를 통한 높은 생산성을 가진 스크린 인쇄 방법에 의해 형성되고 있다. 하지만 태양전지의 고효율화를 위해서는 좁은 선폭과 높은 종횡비를 가지는 양질의 전극 형성이 요구됨으로 인해 ITRPV의 보고서에 따르면 향후 스크린 인쇄법을 이용한 전극형성 기술의 비중이 점차 줄어들고 대신 스텐실 인쇄법, 도금, 비접촉식 인쇄법을 이용한 전극 형성 기술의 비중이 증가할 것으로 예상되고 있다(그림 2). 하지만 미세선폭 인쇄가 가능하면서 높은 종횡비 인쇄가 가능한 금속 페이스트의 개발과 스크린의 발전으로 향후에도 여전히 스크린 인쇄 전극이 가장 많이 사용되는 전면전극 형성 기술이 될 것으로 예상된다.

양산형 태양전지의 고효율화를 위해 표면 재결합을 낮출 수 있고, blue response가 좋은 고면저항 에미터가 적용되고 있다. 고면저항 에미터의 경우 스크린 인쇄법을 통한 전극형성이 어렵다고 알려져 있으나 현재까지의 전극형성에 대한 연구와 이해를 바탕으로 100  $\Omega/\text{sq}$ 의 면저

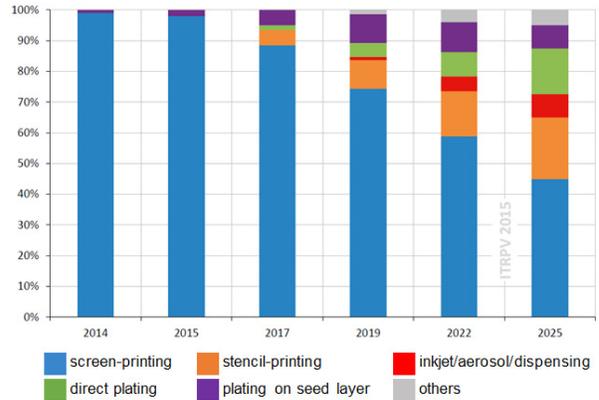


그림 2 결정질 실리콘 태양전지 전면전극 기술의 향후 변화 전망<sup>[4]</sup>

항에도 selective emitter 없이 양질의 전극형성이 스크린 인쇄법을 통해 가능하며 향후 120  $\Omega/\text{sq}$ 의 고면저항 에미터까지 양산형으로 적용될 것으로 예상된다.

향후 n형 태양전지의 시장 점유율이 점차 증가할 전망이지만 전극형성 기구에 대한 이해는 p형 태양전지에 비해 미흡한 상황이다. 기존의 Ag 페이스트를 스크린 프린팅 인쇄법을 이용하여  $p^+$  에미터에 전극을 형성할 경우 50  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  이상의 높은 접촉저항이 얻어지며 이는 5  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  이하의 접촉저항을 가지는  $n^+$  에미터의 경우보다 매우 높다. 이를 해결하기 위한 방법으로 소량의 Si를 첨가하는 것이 제안되었으나, Al 첨가가 과도하면 Al spike의 생성으로 인해 junction shunt가 발생하여 셀 효율이 급격히 감소하게 된다. 그러나 최근에는 태양전지 웨이퍼에 BSG (borosilicate glass)를 증착하고 Al이 첨가되지 않은 상용 Ag 페이스트를 이용하여 접촉저항이 1  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 인 양질의 전극을 형성한 사례가 보고되기도 하였다.<sup>[5]</sup> 현재 n형 태양전지에서 양질의 전면전극을 형성하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

양산형 태양전지의 제조단가를 감소시키기 위해 현재 태양전지 제조단가의 60% 이상을 차지하는 실리콘 웨이퍼를 두께를 지속적으로 박형화 함으로써 실리콘 웨이퍼의 사용량을 감소시켜가는 추세이다. 현재 결정질 실리콘 태양전지의 두께는 약 180  $\mu\text{m}$ 이며 추후 점점 감소하여 10년 후에는 단결정의 경우 120  $\mu\text{m}$ , 다결정의 경우 150  $\mu\text{m}$  두께의 기판으로 태양전지를 제작할 것이 예상된다(그림 3).

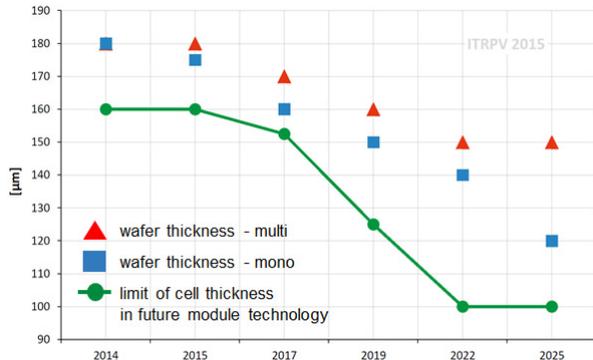


그림 3. 실리콘 웨이퍼 두께 및 기술적 한계 두께 전망<sup>[4]</sup>

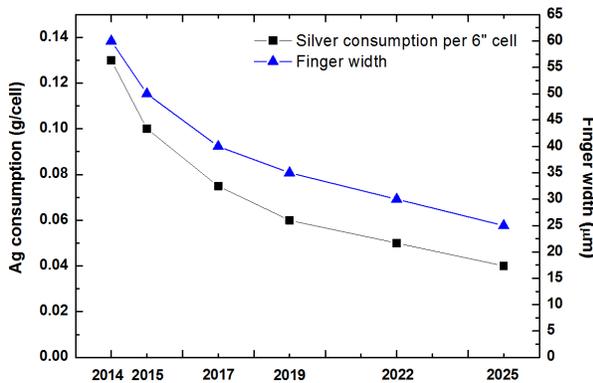


그림 4. 6인치 결정질 실리콘 태양전지의 Ag의 소모량 및 선폭 전망<sup>[4]</sup>

실리콘 웨이퍼가 박형화 됨에 따라 현재 가장 많이 사용되는 전극형성 방법인 스크린 인쇄 방법은 기판의 파손으로 인한 수율 저하로 적용하기 힘들 것으로 예상되며 도금 또는 잉크젯 인쇄와 같은 비접촉 인쇄 방법에 의한 전극형성 기술이 사용될 것으로 예상된다.

2015년 11월 Ag의 가격은 481.93 US\$/kg이며 큰 변화 없이 높은 상태로 유지될 것으로 예상된다. 따라서 태양전지 제조 시 Ag의 소모량을 줄이는 것은 제조단가를 감소시키는 중요한 방법이다. 현재 6인치 양산형 태양전지는 장당 약 100 mg의 Ag가 소모되며 향후 그 양이 점차 줄어들어 2025년에는 약 40 mg이 될 것으로 예상된다. 이는 전극 선폭을 감소시킴으로써 가능하며 현재 페이스트의 제조 기술과 스크린 기술의 발달로 직렬저항의 큰 증가 없이 선폭을 50 μm까지 감소시키는 것이 가능하다. 그리고 향후 약 25 μm까지 감소할 것으로 예상되며, 그에 따라 shading loss 또한 감소할 것으로 기대된다.

태양전지 제조 공정에서 Ag의 소모량이 감소하는 추세임에도 불구하고 여전히 Ag는 제조단계에 큰 영향을 주는 재료이다. 따라서 Ag 보다 저렴하고 전기전도도가 비슷한 Cu를 도금하여 전극을 형성하는 기술이 활발히 연구되고 있다. 도금전극의 경우 반사방지막을 제거하는 추가 공정이 필요하지만 부도체인 glass의 부재로 높은 전극 특성을 확보할 수 있어 10년 후에는 전면전극 형성 방법 중 약 20% 이상이 도금 전극을 사용할 것으로 예상되고 있다.<sup>[6]</sup>

## 전면전극 형성 방법

### Fire-through 전극

결정질 실리콘 태양전지의 전면전극 형성을 Ag 페이스트는 Ag 분말, glass frit, 그리고 organic vehicle 및 소량의 첨가물로 구성되어 있다. Glass frit은 고온소성 공정 중 유동성을 가져 bulk Ag와 Si 에미터 사이에 위치하게 되며 필수적으로 제거되어야 하는 부도체인 반사방지막의 에칭을 돕고 Si 에미터에 Ag 결정립을 생성할 수 있도록 한다. 동시에, 소성 공정 이후 전극과 Si 에미터 사이의 접착력을 높이는 역할을 한다. Glass frit이 포함된 금속 페이스트를 이용한 전극형성의 경우, 금속 페이스트가 고온소성 공정 중에 반사방지막을 에칭하며 Si 에미터와 전극을 형성하기에 'fire-through 전극' 또는 'punch-through 전극'이라고 표현한다. 이렇듯 금속 페이스트 안의 glass frit의 역할은 매우 중요하지만, 부도체이기 때문에 전극의 낮은 접촉저항을 얻기 위해서는 소성 공정 후 bulk Ag와 Si 에미터 사이에 형성되는 glass 층의 두께를 가능한 얇게 존재하도록 페이스트의 조성 and 소성 공정을 최적화 하는 것이 요구된다.

결정질 실리콘 태양전지의 대표적인 fire-through 전극은 스크린 인쇄법을 이용한 전면전극이다. Fire-through 전면전극 형성은 800°C 부근의 피크 온도를 갖는 고온소성 공정을 통해 이루어지며, 소성 공정시의 불균일한 온도 분포 및 페이스트에 소량 첨가되어 있는 glass frit의 불균일한 분포로 인해 전체 셀에 대한 전극 특성이 불균일한 것이 일반적이다. 그림 5와 같이 Ag 페이스트는 소성 공정

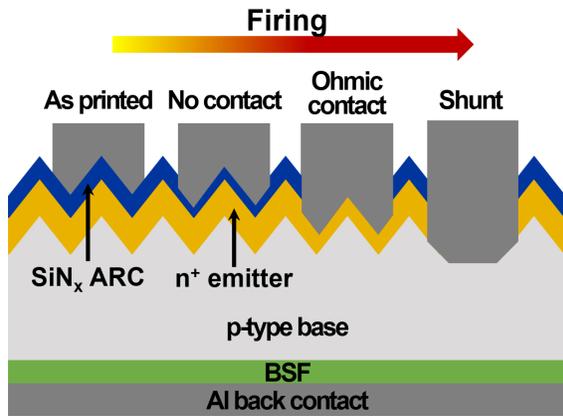


그림 5. 소성 공정시 Si 기판과의 반응 정도에 따른 Ag 전면전극의 구조에 대한 모식도

동안 반사방지막을 에칭하여 반사방지막 아래의 에미터층과 물리적, 전기적 접촉(ohmic contact)을 이루게 되며, 반응의 정도가 과도하여 베이스층까지 전극이 깊게 형성되면 junction shunt가 발생되어 누설전류로 인한 셀 효율의 저하가 발생된다. 따라서 셀 효율의 저하가 발생되지 않기 위해서는 소성 온도<sup>[7]</sup>와 시간을 최적화하여 양질의 전극을 얻어야 한다. 또한 전극 형성 및 그에 따른 특성에 미치는 요인에는 에미터 층의 도핑농도,<sup>[8]</sup> glass frit의 함량 및 조성,<sup>[9,10]</sup> 소성 분위기 중 산소 분압<sup>[11,12]</sup> 등이 있고, 전극 및 태양전지의 성능을 향상시키기 위해 이에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.

세계 결정질 실리콘 태양전지 전면전극용 페이스트 시장의 대부분은 독일의 H사와 미국의 D사가 점유하고 있으며, 현재 대부분이 PbO를 주성분으로 하는 lead-borosilicate glass가 glass frit으로 첨가되어 있는 Ag 페이스트가 널리 사용되고 있다. 일부 환경규제에 대처하기 위해 PbO를 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 대체한 Pb-free glass frit을 포함하는 페이스트도 소수 시판 중에 있다.

표 1. 인쇄 방법에 따른 전극 제조의 장·단점 비교

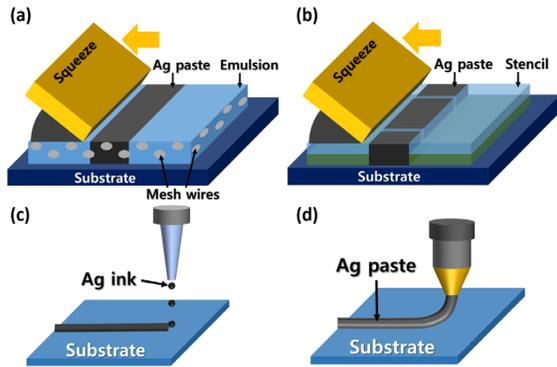
전극 인쇄 방법	Benefits	Challenges
Screen printing	낮은 제조단가, 빠른 공정속도	낮은 종횡비, 높은 선저항
Stencil printing	좁은 선폭 및 높은 종횡비	높은 제조단가, 짧은 마스크 수명
Dispensing	좁은 선폭 및 높은 종횡비, 비접촉식 인쇄	느린 공정속도
Inkjet/Aerosol	좁은 선폭, 비접촉식 인쇄	느린 공정속도, 적층인쇄 또는 LIP 필요

또한 Ag의 소모량을 줄이기 위한 일환으로 Ag 페이스트의 Ag를 Cu로 대체한 Cu 페이스트의 개발 및 연구도 진행되고 있다. Cu 페이스트는 페이스트 내 Cu의 산화 및 Cu가 Si으로 확산되는 것을 방지하도록 개발되어 상대적으로 낮은 소성온도가 요구되며, 상용 Ag 페이스트만큼의 낮은 선저항 및 접촉저항을 갖기 어렵다. 이러한 이유로 먼저 finger line은 Ag 페이스트를 사용하고, 그 다음 버스는 Cu 페이스트를 사용하여 두 단계로 전극을 형성하는 전극 형성 사례도 보고되고 있다.<sup>[13]</sup>

표 1에서는 fire-through 전극의 형성 시 사용되는 여러 인쇄 방법을 설명하기에 앞서 각각의 인쇄 방법에 따른 전극 제조의 장·단점을 비교하였다.

### 스크린 인쇄 전극

결정질 실리콘 태양전지의 전극은 낮은 제조단가와 공정의 단순성 및 빠른 속도(>3000 wafers/hour)로 인해 현재 95% 이상이 스크린 인쇄 방법에 의해 제조되고 있다. 스크린 인쇄는 스테인리스 mesh에 유제(emulsion)를 이용하여 인쇄될 전극패턴을 형성하고 Ag 페이스트를 스queezer로 밀어 전극패턴을 기판에 인쇄 하는 방법이다(그림 6a). 스크린은 알루미늄 프레임에 스테인리스 mesh가 고정되어있고 그 위에 포토리소그래피로 패턴이 형성된 유제층이 부착되어 있는 구조이다. 스크린 패턴의 opening 비율은 mesh수(threads/cm)와 mesh wire의 지름으로 결정되며, 일반적으로 좁은 선폭을 얻기 위해서는 mesh수는 높고 mesh wire의 지름은 낮은 mesh가 사용된다. 하지만 mesh wire의 지름이 너무 낮아지면 스크린의 tension이 떨어져 스크린의 수명이 짧아질 수 있다. 스크린 인쇄의 파라미터는 기판과 스크린 사이의 간격인 snap-off



**그림 6.** 여러 전극 인쇄 방법의 모식도: (a) 스크린 인쇄, (b) 스텐실 인쇄, (c) 잉크젯 인쇄, (d) dispensing/extrusion 인쇄

distance, 스퀴지의 속도 및 압력 등이 있다.

스크린 인쇄는 전극 패턴을 one-step으로 인쇄 할 수 있어 다른 여러 인쇄 방법보다 빠르고 단순한 공정이라는 장점이 있지만, 스크린은 얇은 스테인리스 mesh 및 유제를 사용하기 때문에 높은 종횡비와 균일한 높이의 전극을 형성하는 데에는 한계가 있으며, 현재 스크린 인쇄를 이용한 전극은 선폭이 약 50  $\mu\text{m}$ , 종횡비는 0.25 정도가 가능하다. 또한 스크린 인쇄는 접촉식 인쇄방법으로서 스퀴지의 압력이 태양전지 기판에 직접적으로 전달되기 때문에 향후 기판의 두께가 점차 얇아짐에 따라 스크린 인쇄 시 기판이 파손될 위험도 가지고 있어 비접촉식 전극 인쇄 또는 도금에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

### 스텐실 인쇄 전극

스텐실 인쇄 방법은 PCB의 전극형성에 사용되는 기법으로 스크린 인쇄와 동일한 장비와 페이스트를 사용한다. 스텐실 인쇄의 가장 큰 이점은 스크린 인쇄 보다 좀 더 가는 선폭을 높은 종횡비로 인쇄 할 수 있다는 것이다. 하지만 스크린 인쇄와는 달리 mesh를 이용하지 않아 인쇄 될 패턴이 완전히 오픈되어있기 때문에 'O'자 같은 폐곡선이나 버스바와 finger로 이루어져있는 H-패턴으로의 인쇄가 불가능하다. 따라서 스텐실 인쇄는 스크린 인쇄의 스크린 구조를 차용하여 인쇄될 기판 쪽 면에는 인쇄 하고자 하는 패턴이 완전히 오픈되어있는 스텐실과 다른 쪽 면에는 스크린 인쇄에서의 mesh와 유사하게 grid 패턴의 형태로 이

루어져있는 층이 합쳐진 구조를 가지며, 스텐실의 버스바와 finger line의 형태를 유지시켜줄 수 있도록 한다(그림 6b). 스텐실 종류에는 크게 laser cut 스테인리스 스텐실, electroformed Ni 스텐실, chemical etched 스텐실 등이 있으며 제조가격이 가장 저렴한 laser cut 스텐실이 가장 많이 사용되고 있다.

앞으로 스크린 인쇄를 대체할 여러 인쇄 방법 중 스텐실 인쇄가 가장 많이 스크린 인쇄를 대체할 수 있을 것으로 예상되며 현재 30  $\mu\text{m}$ 의 opening을 가진 스텐실 인쇄가 가능하다.

### 잉크젯 인쇄 전극

현재 가장 널리 사용되고 있는 스크린 인쇄 방법은 인쇄 시 가해지는 압력에 의해 실리콘 기판이 파손될 수 있다는 문제를 가지고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 도입된 방법이 잉크젯 인쇄이며 잉크젯 인쇄 방법은 비접촉식 인쇄이기 때문에 실리콘 기판의 손상이 발생하지 않으며, 좁은 선폭, 높은 해상도의 인쇄가 가능하다(그림 6c). 또한 재료를 원하는 위치에만 인쇄하기 때문에 재료의 손실이 매우 적어 스크린 인쇄를 대체할 방법으로 이에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 잉크젯 인쇄에는 Ag 잉크가 사용되며, Ag 잉크는 Ag nano particle과 이 nano particle을 분산시킬 수 있는 solvent들로 이루어져 있다. 그런데 잉크젯 인쇄를 하기위해서 Ag 잉크는 낮은 viscosity가 요구되기 때문에 Ag 잉크의 Ag 함량은 Ag paste에 비해 매우 낮고 solvent들의 양은 매우 높다. 이에 따라 인쇄 및 소성 공정 후 전극의 선고는 스크린 인쇄를 이용한 전극 보다 매우 낮아 선저항이 높아지는 문제를 가지고 있고, 이를 해결하기 위해 여러번 인쇄를 하는 적층 인쇄 방법 또는 소성 공정 이후에 light induced plating (LIP)방법 등을 이용한 Ag 도금이 필수적이다. 또한 잉크젯 인쇄는 스크린 인쇄보다 인쇄 속도가 느리다는 단점을 가지고 있다.

### Dispensing/Extrusion 인쇄 전극

Dispensing 혹은 extrusion 방법은 잉크젯 방법과 같이

비접촉 방식으로 재료를 인쇄 하는 방법이지만 잉크젯 인쇄와의 차이점은 Ag 잉크를 액적의 형태로 인쇄 하지 않고 직접 Ag 페이스트를 일정한 압력을 가해 토출시켜 인쇄 한다는 점이다(그림 6d). 수십 마이크로 직경의 미세 노즐이 실리콘 기판의 표면 위를 움직이며 Ag 페이스트를 토출시키며, Ag 페이스트의 점도, 노즐의 내경, dispensing 속도, 토출 압력 그리고 기판과 노즐 사이의 간격에 따라 전극의 증형비와 선폭을 조절 할 수 있다. 이를 통해 스크린 인쇄 보다 얇은 선폭 및 균일하고 높은 증형비를 구현 할 수 있다는 장점이 있지만, 잉크젯 인쇄와 같이 인쇄 속도가 스크린 인쇄보다는 느리다는 단점이 있다.

### 도금 전극

인쇄를 이용한 전극 형성 외에 Ag 또는 Ni/Cu의 도금을 이용한 전극형성 연구도 활발히 진행 중이다. 도금을 이용한 전극은 페이스트를 이용한 전극과 달리 높은 증형비로 전극이 형성되며 glass frit이 사용되지 않아 전극의 선저항이 낮기 때문에 페이스트를 이용한 전극보다 전극성을 높일 수 있다는 장점이 있다. 하지만 도금 전 도금할 위치에 있는 반사방지막은 미리 제거되어 있어야 하기 때문에 스크린 인쇄 또는 잉크젯 인쇄를 이용하여 seed layer를 형성해놓거나 laser ablation 등을 통해 미리 반사방지막을 제거하는 추가 공정이 필요하다. Ni/Cu 도금의 경우 공정 단계가 많다는 단점이 있지만 Ag의 사용량을 줄이면 전극특성은 높일 수 있어 앞으로 Ag 페이스트를 대체할 수 있는 유력한 기술로 전망되고 있다.

### 하이브리드 전극

하이브리드 전극은 fire-through를 이용해 먼저 에미터 표면에 seed layer를 형성하고 그 위에 LIP 방법을 이용해 금속을 도금함으로써 전극을 형성하는 방법이다. LIP 방법은 태양전지에 빛이 들어오면 셀에서 발생하는 광전효과를 이용하며, 높은 증형비와 낮은 선저항의 전면전극을 형성할 수 있는 도금 방법이다(그림 7a). 따라서 후면 및 전면전극이 LIP공정 이전에 먼저 형성되어 있어야 하며, 전

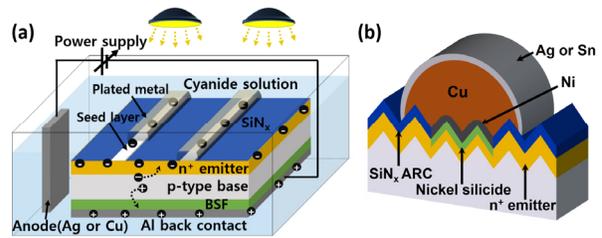


그림 7. (a) LIP를 통한 전극 형성 방법 및 (b) Ni/Cu 도금 전극의 단면 형상 모식도

면전극은 주로 스크린, 잉크젯, 에어로졸 등의 인쇄 공정 및 소성 공정을 통해 형성하며 이렇게 형성된 seed layer 위에 LIP 공정을 통해 Ag 또는 Cu를 도금한다. 도금하고자 하는 셀을 도금할 금속이온( $Ag^+$  또는  $Cu^{2+}$ )이 용해되어 어있는 수용액에 담근 후 셀에 빛을 조사시키면 n형으로 도핑된 전면부( $n^+$  에미터)는 음의 전하를 띄게 되고 양의 전하를 띄고 있는 금속이온이 seed layer쪽으로 이동한다. 금속이온은 반사방지막이 부도체이기 때문에 반사방지막 표면에서는 증착되지 않고 seed layer의 표면에서만 환원되며 증착된다. 전면에서 금속이온이 환원되어 도금되는 동안 같은 전하량만큼의 산화반응이 후면에서도 발생해야 되기 때문에 후면에는 power supply를 통해 anode (Ag 또는 Cu)와 연결해 주며, power supply 및 anode를 연결해주지 않아도 전면전극의 LIP는 가능하지만 후면전극인 Si이 산화되며 용액내로 용해된다. LIP 공정은 매우 얇게 형성한 전면 seed layer에는 따로 도선을 연결하여 전압을 가해주지 않아도 되어 공정이 매우 간단하며, 또한 셀에 의해 발생하는 전면과 후면사이의 전위차가 빛이 들어오는 전체 영역에 대해 일정하기 때문에 seed layer에 금속이 균일하게 도금이 된다는 장점이 있다. LIP를 통한 전극 형성 시 seed layer에 금속이 도금됨에 따라 높이뿐만 아니라 폭도 넓어져 도금된 금속에 의한 shading loss가 증가한다는 단점이 있지만, LIP를 통해 감소된 셀의 직렬저항에 의해 FF가 증가하고 그에 따른 셀 효율 증가를 얻을 수 있다. 하지만  $p^+$  에미터를 갖는 n-type 셀에서는 빛이 조사되었을 때, 전면부가 양의 전하를 띄게 되어 LIP 방법을 적용하기 어렵다.

## Ni/Cu 도금 전극

최근에는 셀의 제조단가를 낮추기 위해 전극에 사용되는 Ag의 사용량을 줄이기 위한 방법으로 Ni/Cu 도금 방법에 대한 연구도 활발히 진행 중이다(그림 7b). Cu는 Ag보다 가격은 약 100배 저렴하면서도 전기전도도( $\sigma = 59.1 \times 10^6$  S/m)는 Ag ( $\sigma = 61.3 \times 10^6$  S/m)와 유사한 값을 가지고 있어 Ag를 대체할 재료로 매우 적합하다. 하지만 Cu는 Si와 직접 접촉하는 경우 Si 내부로 확산되어 recombination center로 작용하여 minority carrier life-time을 단축시키기 때문에 Cu의 확산 방지층이 필요하다. Nickel silicide는 효과적인 Cu의 확산 방지층 역할을 할 수 있으며 Si emitter와도 낮은 접촉저항을 가지기 때문에 Cu를 도금하기 위한 seed layer로 사용되고 있다. 또한 Ni silicide는 Cu와 Si사이의 접착력을 높여주는 역할도 한다. 따라서 Cu를 도금하기 전에 Ni층을 먼저 수백 nm의 두께로 도금 및 열처리하여 Ni silicide층을 형성한 뒤 Cu를 도금하게 된다. Ni층을 도금하는 방법으로는 무전해도금법, LIP 및 laser assisted 증착법 등이 있으며, laser assisted 증착법은 ARC층을 제거하는 동시에 Ni을 증착할 수 있다는 장점이 있다. Ni을 증착한 뒤 Cu 도금을 위한 nickel silicide seed layer는 Ni층을 300~400°C에서 열처리과정을 거쳐 형성시키며 Cu는 일반적으로 LIP 방법을 이용하여 nickel silicide층 위에 도금한다. 마지막으로 증착된 Cu전극위에 Ag 또는 Sn을 얇게 도금하여 Cu의 산화를 막고 모듈제조 시 tabbing 공정을 용이하게 한다.

## Fire-through 전극의 전하이동 기구 및 전극형성 기구

### Fire-through Ag 전극의 전하이동 기구

결정질 실리콘 태양전지의 효율은 전극특성과 전극형성 공정에 크게 좌우된다. 태양전지의 효율을 결정하는 요소인  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , 그리고 FF는 상호 연관성을 지니고 있기 때문에 이들 값들이 최적조건을 이룰 때 태양전지는 최대의 효율을 나타내게 된다. 이들 요소들의 각각의 값은 전극구

조와 전극특성에 의해 밀접하게 연관되어 있으므로 태양전지의 효율은 전극형성 기술에 의해 크게 좌우되며 전극의 특성은 주로 4-probe를 이용한 접촉저항 측정을 통해 평가 한다.

일반적으로 스크린 인쇄 방법을 통해 형성된 전면전극의 전극계면 미세조직은 그림 8과 같이 구성되어 있다. 전극 계면은 Ag 결정립이 석출된 Si 에미터, glass 층 그리고 기공으로 구성되어 있으며 Ag 결정립은 glass 층에 의해 bulk Ag와 분리되어 있다. 광 여기된 전자는 에미터로부터 bulk Ag까지 이동하여 버스바로 수집된다. Si 에미터 기판의 표면에 석출된 Ag 결정립과 에미터 간의 접촉 저항은  $1 \mu\Omega\text{cm}^2$  이하로 매우 낮은 것으로 알려져 있으나,<sup>[14]</sup> 계면 glass 층은 부도체로 전하 이동의 장애물 역할을 하게 된다. 따라서 양질의 전극을 형성하여 낮은 접촉 저항을 가지기 위해서는 계면 glass 층의 두께를 최소화하는 것이 필요하다.

스크린 인쇄 방법을 통한 전면전극의 전하 이동 기구는 그림 9와 같이 다음의 세 가지 방법으로 일어난다고 알려져 있다. 첫 번째는 Ag 결정립과 bulk Ag가 직접 연결되어 있는 경우이다. 두 번째는 수 나노미터의 얇은 glass 층이 존재하는 영역을 터널링을 통해 이동할 수 있는 경우이다. 마지막으로 세 번째는 glass 층 내에 존재하는 금속 석출물을 통해 multi-step 터널링을 통한 경우이다. 일반적으로 bulk Ag와 Ag 결정립이 직접 연결되어 전하가 이동

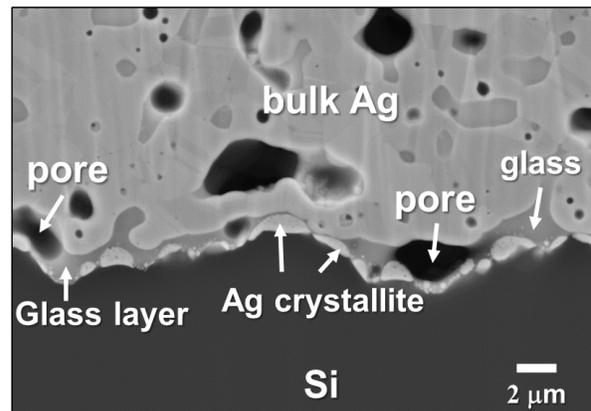


그림 8. 결정질 실리콘 태양전지의 전면전극 미세조직<sup>[15]</sup>

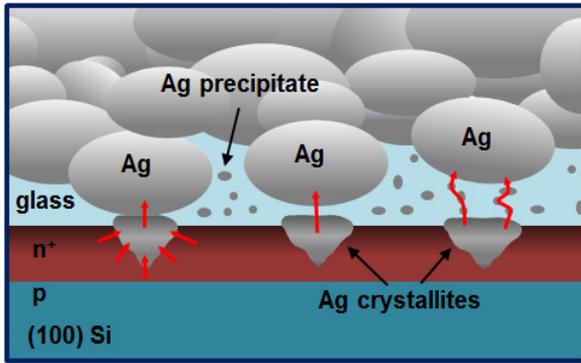


그림 9. 전면전극의 전하이동 기구 모식도<sup>[16]</sup>

하는 첫 번째 방법이 주된 전하 이동 경로로 받아들여져 왔으며,<sup>[14,17]</sup> 양질의 전극을 얻기 위해서는 얇은 계면 glass 층을 형성하고 작은 Ag 결정립을 고르게 분포시키는 것이 필요하다.

그러나 광 여기된 전하이동의 주된 경로에 대해서는 명확히 밝혀지지 않는 않았다. Li 등은 전극 계면에 Ag 결정립이 존재하지 않더라도 계면 glass 층의 두께가 얇고 Ag 입자들이 glass 층 내에 고르게 분포하고 있을 경우 전극특성이 양호하다고 보고하였다.<sup>[18,19]</sup> Glass 층 내의 금속 석출물들로 multi-step 터널링을 통한 전하 이동으로도 양질의 전극을 형성할 수 있다는 것이다. 이는 glass의 함량 및 조성 조절을 통한 것으로 사료된다.

### P형 실리콘 태양전지의 스크린 인쇄 전면전극 형성 기구 모델

P형 태양전지의 전면전극 형성 기구와 관련한 기초연구는 Schubert 등에 의해 2000년대 중반 활발한 연구가 진행되어 전극형성을 위한 소성 공정 시 glass의 역할과 Ag

결정립 생성에 대한 모델을 제시한 바 있다(그림 10).

이 모델에서는 전면전극 형성 반응을 다음과 같이 설명하고 있다. 반사방지막이 코팅된 solar 웨이퍼 위에 인쇄된 Ag 페이스트는 소성 공정 시 온도가 상승함에 따라 페이스트 내 glass가 액상이 되며 반사방지막(SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>)층을 에칭하며(그림 10a) 액상의 Pb가 환원된다(그림 10a), 그리고 Ag는 액상의 Pb에 용해되어 액상의 Ag-Pb 합금을 형성하며(그림 10c), 액상의 Ag-Pb 합금과 Si이 반응하여 에미터 표면에 pit이 형성된다(그림 10d). 소성 공정이 끝나고 냉각하는 동안 액상 Ag-Pb 합금은 상분리가 일어나 웨이퍼의 pit에 Ag 결정립이 생성되며 Pb는 위쪽으로 이동한다(그림 10e). 즉 전극형성 과정에서 glass 내 PbO가 Si 기판과 반응하여 액상의 Pb가 생성되고 Ag 결정립의 생성에 중요한 역할을 한다고 제시하였다. 하지만 Pb 석출물이 관찰되지 않는 것에 대해 의문이 제기되었고 추후 다른 전극형성 모델이 제시되었다.

새롭게 제시된 전면전극 형성 모델은 액상의 Pb 생성이 없다는 점에서 Schubert의 모델과 차별성을 가지며 이 모델에 따른 전극형성 과정은 그림 11과 같이 나타낼 수 있다. Ag 페이스트의 인쇄 및 Burn-out 후에는 Ag 분말과 glass frit이 서로 혼합되어 있는 형태로 존재한다(그림 11a). 소성 온도가 증가하여 glass의 유리전이온도 이상이 되면, glass frit은 먼저 녹으면서 유동을 갖게 된다. 이때 액상 glass frit에 용해된 Ag는 분위기 내의 산소와 다음과 같은 반응을 통해 Ag<sup>+</sup>로 이온화되기 시작한다(그림 11b):

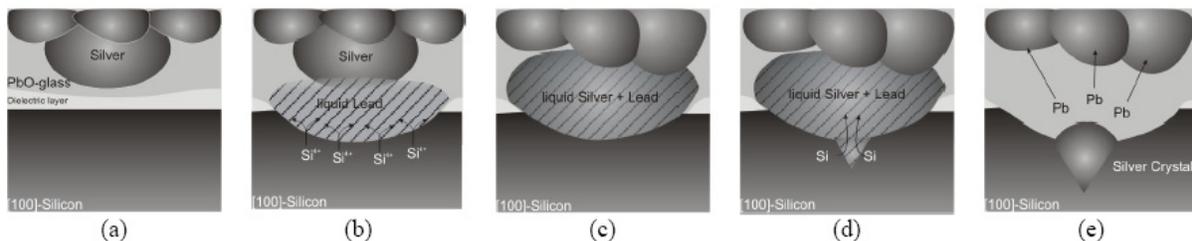
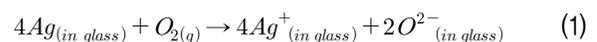


그림 10. Schubert 그룹에 의해 제안된 태양전지의 Ag 전극형성 모델<sup>[20]</sup>

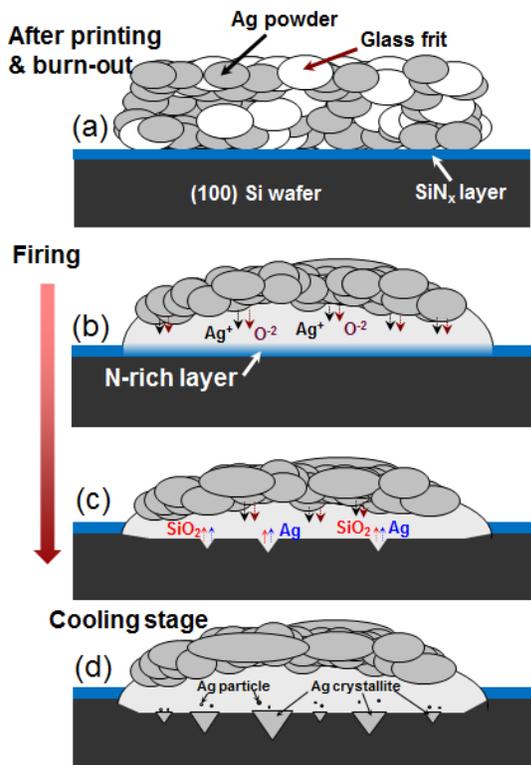
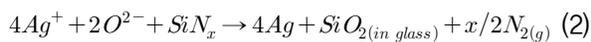


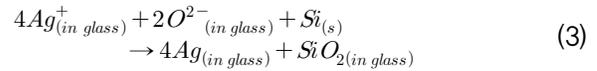
그림 11. Ag 전면전극 형성과정 모식도<sup>[11]</sup>

형성된  $Ag^+$ 와  $O^{2-}$  이온은 glass/ $SiN_x$  계면으로 확산되어 이동하게 되고 다음과 같은 반응을 통해  $SiN_x$  반사방지막을 fire-through하게 된다(그림 11b):



$SiN_x$  반사방지막이 제거된 이후에도 지속적으로  $Ag^+$ 와  $O^{2-}$  이온은 glass/Si 계면으로 확산되어 이동하게 되고, Si

wafer의 etching은 다음과 같은 반응에 의해 일어나게 되어 Si 표면에는 pit이 형성되고 glass 내에는 환원된 Ag 원자가 존재한다(그림 11c):



고온소성이 끝나고 시편이 냉각되는 과정에서, glass내의 Ag 용해도는 온도가 감소함에 따라 점차 감소되고, 그로 인해 pit 부근의 glass에 존재하는 Ag는 Si 표면의 pit에서 우선적으로 석출되고 지속적인 온도 감소로 인해 성장하여 Ag 결정립으로 형성된다(그림 11d).

본 모델에서는 소성 분위기 중의 산소분압에 따라 반응 (1)을 통해 용융 glass 내로 용해되는  $Ag^+$  이온의 양에 차이가 생길 것이다. 따라서 소성 시 산소분압이 높다면 (2)와 (3)의 반응속도가 증가할 것을 예상할 수 있다. 즉, 소성 공정 분위기 중 산소분압이 Ag 결정립 형성에 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있으며 이는 상용 Ag 페이스트로 산소분압을 증가시킬수록 Ag 결정립이 많이 생성되는 것으로 확인할 수 있다(그림 12).

### N형 실리콘 태양전지의 스크린 인쇄 전면전극 형성 기구 모델

결정질 실리콘 태양전지 시장이 n형 태양전지로 재편되고 있지만 n형 웨이퍼에 기반한 n형 태양전지의 전면전극 형성 기구에 대한 이해는 p형 태양전지의 경우에 비해 부

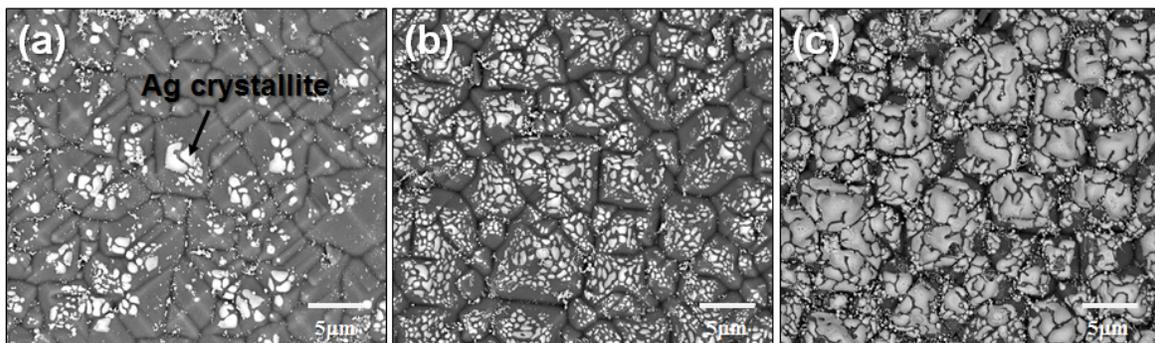


그림 12. 소성 분위기 중 산소분압의 증가에 따른 Ag 결정립의 분포<sup>[12]</sup>: (a) 5%  $O_2$ , (b) 21%  $O_2$ , (c) 100%  $O_2$

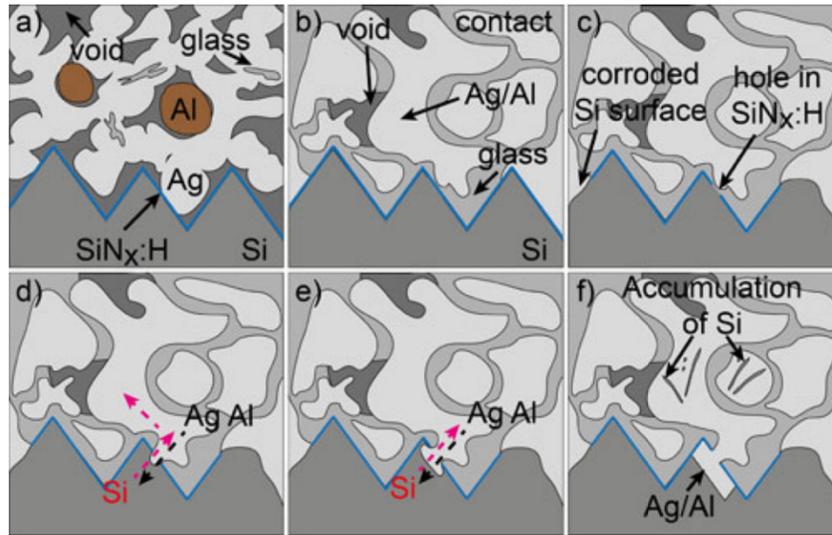


그림 13. n형 태양전지의 전면전극 형성 모식도<sup>[21]</sup>

족하다. Al이 소량 포함된 Ag 페이스트를 이용한 n형 결정질 실리콘 태양전지의 전극형성 기구에 대해 소개하면 그림 13과 같다.

p<sup>+</sup> emitter 전극형성 페이스트는 Ag 분말, glass frit, organic vehicle, 그리고 소량의 Si이 첨가되어 있다(그림 13a). 소성 공정 시 660°C 이상으로 승온이 되면 Si이 녹기 시작하며 주변의 Ag는 용해되어 Ag-Al 상이 형성된다(그림 13b). 일부 Si은 glass frit과 섞여 존재하게 되며 Si은 소량 첨가되어 있기 때문에 국부적으로 Ag-Al 상이 존재하는 영역이 생성되지만 Ag만 존재하는 영역이 대부분을 이룬다. Ag만 존재하는 영역이 웨이퍼와 접촉하게 되면 glass frit은 ARC층을 에칭하고 Si 표면도 침식시키지만 Ag 결정립은 생성되지 않는다(그림 13c). 이는 Si이 존재하지 않는 영역은 ARC 층은 제거되지만 접촉저항 감소에는 크게 영향을 주지 못한다는 것을 의미한다.

반면에 Ag-Al 상이 웨이퍼와 접촉하게 되면 glass는 ARC층의 좁은 영역만 천천히 에칭하게 된다(그림 13d). 그리고 ARC층이 완전히 제거된 부분을 통해 Si은 Ag-Al 상으로, Ag-Al 상은 Si이 있던 자리로 확산된다. 이러한 상호확산은 ARC층이 완전히 제거된 좁은 영역을 통해 이루어지므로 Ag-Al 상이 ARC 층 아래에 존재하기도 하며 Si 웨이퍼의 (111) 면을 따라 성장하게 된다(그림 13e). 소

성이 끝나면 냉각과정을 거쳐 Ag-Al 상은 전하이동 경로 역할을 하게 되어 접촉저항을 감소시킨다(그림 13f).

하지만 최근에는 태양전지 웨이퍼에 BSG (borosilicate glass)를 증착하고 Al이 첨가되지 않은 상용 Ag 페이스트를 이용하여 접촉저항이 1 mΩcm<sup>2</sup>인 양질의 전극을 형성한 사례가 보고되기도 하는 등 n형 태양전지에의 반사방지막을 fire-through하고 낮은 접촉저항을 갖도록 하는 전극재료의 개발과 전극형성 기구에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

## 결론

결정질 실리콘 태양전지에서 전면전극은 태양전지의 성능과 제조단가에 영향을 주는 중요한 요소이다. 현재 양산형 결정질 실리콘 태양전지의 전면전극은 95% 이상이 스크린 인쇄 방법에 의해 제조되고 있다. 태양전지의 고효율화 및 제조단가 절감을 위한 기술개발이 지속적으로 진행됨에 따라 전면전극 제조기술에서도 저비용 고효율 전극 형성을 위한 새로운 소재 및 공정 개발이 요구되고 있다. 이에 따라 향후 전면전극 제조기술로는 스크린 인쇄 전극이 지닌 근원적 문제점을 해결하기 위한 대안으로써

Ni/Cu 도금 전극, 비접촉 인쇄 전극, 하이브리드 전극 등 다양한 전면전극 형성 기술이 주목 받고 있다.

결정질 실리콘 태양전지의 전면전극 기술의 향후 전망을 종합해보면 향후 10년간은 여전히 Ag 페이스트에 기반한 스크린 인쇄 전극이 60% 이상의 높은 점유율을 가질 것으로 예상된다. 이는 페이스트와 인쇄용 스크린의 개발이 지속됨에 따라 직렬저항의 큰 증가 없이 전극 선포와 Ag 사용량을 감소시키는 것이 가능하고 또한 고온소성 공정시 일어나는 전극형성 반응에 대한 이해가 증진되면서 고면저항 에미터 Si에 낮은 접촉저항을 갖는 Ag 페이스트와 소성공정 기술이 개발되고 있기 때문이다. 그러나 향후 도금 전극의 비율이 점차 늘어나 2025년에는 전면전극의 약 20%를 점할 것으로 예상된다. 특히 Ni/Cu 도금 전극의 경우 저렴한 소재단가와 박형(<100 μm) 실리콘 태양전지에 양질의 미세선포 전극을 구현할 수 있기 때문에 향후 양산화 적용을 위한 연구 개발이 활발히 진행될 것으로 예상된다.

## 참고문헌

- [1] Jessica Jin "Global PV Market Outlook", HIS Technology, 2015.
- [2] G. Schubert, G. Beaucarne and J. Hoonstra, "The Future of metallization-forecast of the experts of the 5<sup>th</sup> metallization workshop", Energy Procedia, 67, 2015, pp. 13-19.
- [3] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama and S. Okamoto, "Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell", IEEE Journal of Photovoltaics, 4, 2014, pp. 1433-1435.
- [4] "International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2014 Results", SEMI, 2015.
- [5] J. Engelhardt, A. Frey, S. Fritz, G. Micard, S. Riegel, G. Hahn and B. Terheiden, "Contact formation on boron doped silicon substrates from passivating PECV-Deposited dielectric doping layers with anti-reflective properties by screen-printing Ag pastes for high-efficiency n-type silicon solar cells", Proc. 31<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2015, pp. 351-354.
- [6] G. Beaucarne, G. Schubert and J. Hoonstra, "Summary of the 5<sup>th</sup> workshop on metallization for crystalline silicon solar cells", Energy Procedia, 67, 2015, pp. 2-12.
- [7] G. Grupp, D. Huljic, R. Preu, G. Willeke and J. Luther, "Peak firing temperature dependence of the microstructure of Ag thick-film contacts on silicon solar cells - a detailed AFM study of the interface", Proc. 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005, pp. 1379-1382.
- [8] M. Hörteis, "Fine-line printed contacts on crystalline silicon solar cells", Dissertation, Department of Physics, University of Constance Constance, 2009.
- [9] M. Hörteis, T. Gutberlet, A. Reller and S. W. Glunz, "High-temperature contact formation on n-type silicon: basic reactions and contact model for seed-layer contacts", Advanced Functional Materials, 40, 2010, pp. 476-484.
- [10] G. Schubert, B. Fischer and P. Fath, "Formation and nature of Ag thick film front contacts on crystalline silicon solar cells", in: PV in Europe - From PV Technology to Energy Solutions, Rome, Italy, 2002, pp. 343-346.
- [11] K. K. Hong, S. B. Cho, J. S. You, J. W. Jeong, S. M. Bea and J. Y. Huh, "Mechanism for the formation of Ag crystallites in the Ag thick-film contacts of crystalline Si solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 2009, pp. 898-904.
- [12] J. Y. Huh, K. K. Hong, S. B. Cho, S. K. Park, B. C. Lee, Kuninori Okamoto, "Effect of oxygen partial pressure on Ag crystallite formation at screen-printed Pb-free Ag contacts of Si solar cells", Materials Chemistry and Physics, 131, 2011, pp.

113–119.

- [13] D. Wood, I. Kuzma-Filipek, R. Russell, F. Duerinckx, N. Powell, A. Zambova, B. Chislea, P. Chevalier, C. Boulord, A. Beucher, N. Zeghers, W. Deng, Z. Feng, P. Verlinden, J. Szlufcik and G. Beaucarne, "Passivated busbars from screen-printed low-temperature copper paste", *Energy Procedia*, 55, 2014, pp. 724–732.
- [14] C. Ballif, D. M. Huljic, G. Willeke and A. Hessler-Wyser, "Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: structural and electronic properties of the interface", *Applied Physics Letters*, 82, 2003, pp. 1878–1880.
- [15] S. B. Cho, H. S. Kim and J. Y. Huh, "Mechanism underlying the beneficial effect of forming gas annealing on screen-printed Ag contacts of crystalline Si solar cells", *Acta Materialia*, 70, 2014, pp. 1–7.
- [16] S. Kontermann, M. Hörteris, M. Kasemann, A. Grohe, R. Preu and T. Trupke, "Physical understanding of the behavior of silver thick-film contacts on n-type silicon under annealing conditions", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 2009, pp. 1630–1635.
- [17] S. Kontermann, G. Willeke and J. Bauer, "Electronic properties of nanoscale silver crystals at the interface of silver thick film contacts on n-type silicon", *Applied Physics Letters*, 97, 2010, pp. 191910-1–191910-3.
- [18] Z. G. Li, L. Liang and L. K. Cheng, "Electron microscopy study of front-side Ag contact in crystalline Si solar cells", *Journal of Applied Physics*, 105, 2009, pp. 066102-1–066102-3.
- [19] Z. G. Li, L. Liang, A. S. Ionkin, B. M. Fish, M. E. Lewittes, L. K. Cheng and K. R. Mikeska, "Microstructural comparison of silicon solar cells' front-side Ag contact and the evolution of current conduction mechanisms", *Journal of Applied Physics* 110, 2011, pp. 074304-1–074304-3.
- [20] G. Schubert, F. Huster and P. Fath, "Current transport mechanism in printed Ag thick film contacts to an n-type emitter of a crystalline silicon solar cell", *Proc. 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2004 pp. 813–816.
- [21] S. Fritz, M. König, S. Riegel, A. Herguth, M. Hörteris and G. Hahn, "Formation of Ag/Al screen-printing contacts on B emitters", *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5, 2015, pp. 145–151.