

알루미늄-실리콘 공용 조성 합금 페이스트를 이용한 국부 후면 전계 태양전지 특성 분석

최재욱¹⁾ · 박성은¹⁾ · 배수현¹⁾ · 김성탁¹⁾ · 박세진¹⁾ · 박효민¹⁾ · 강윤묵^{2)*} · 이해석^{2)*} · 김동환^{1)*}

¹⁾고려대학교 신소재공학과, 서울특별시, 02841

²⁾고려대학교 그린스쿨대학원 에너지환경정책기술학과, 서울특별시, 02841

Properties of Silicon Solar Cells with Local Back Surface Field Fabricated by Aluminum-Silicon Eutectic Alloy Paste

Jae-Wook Choi¹⁾ · Sungeun Park¹⁾ · Soohyun Bae¹⁾ · Seongtak Kim¹⁾ · Se Jin Park¹⁾ · Hyomin Park¹⁾ · Yoonmook Kang^{2)*} · Hae-Seok Lee^{2)*} · Donghwan Kim^{1)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

²⁾KU·KIST Green School, Graduate School of Energy and Environment, Korea University, Seoul 02841, Korea

ABSTRACT: Characteristic of aluminum-silicon alloy paste which is applied on the rear side of PERC cell was investigated. The paste was made by aluminum-silicon alloy with eutectic composition to avoid the formation of void which is responsible for the degradation of the open-circuit voltage. Also, the glass frit component of the paste was changed to improve the adhesion of aluminum-silicon paste. We observed the formation of void and local back surface field between aluminum electrode and silicon base by SEM. The light IV, quantum efficiency and reflectance of the solar cells were characterized and compared for each paste.

Key words: Crystalline silicon solar cells, Al rear metallization, Local back surface field, Adhesion of rear electrode

Nomenclature

J_{sc} : short-circuit current density, mA/cm²

V_{oc} : open-circuit voltage, mV

subscript

PERC : passivated emitter and rear contact

LBSF : local back surface field

KOH : potassium hydroxide

PSG : phosphosilicate glass

SiN_x : silicon nitride

PECVD : plasma-enhanced chemical vapor deposition

TMA : trimethyl aluminum

SEM : scanning electron microscopy

EVA : ethylene-vinyl acetate

1. 서론

무한한 에너지인 태양광을 이용하는 태양광 발전은 소음이 나 배기가스가 없고 친환경적이라는 장점 때문에 미래 에너지로 주목받고 있다. 그 중에서도 결정질 실리콘 태양전지는 높은 모듈 효율과 안정성, 높은 수율로 인하여 현재 태양전지 시장의 약 90%를 차지하고 있다¹⁾. 상용 실리콘 태양전지의 전극은 주로 스크린 프린팅 공정을 통해 형성되는데, 후면의 경우 알루미늄 페이스트가 사용된다. 알루미늄 페이스트를 소성하며 후면 전극을 형성하는 과정에서 알루미늄이 실리콘 안으로 확산되면서 후면 전계를 형성한다^{2,3,4)}. 후면 전계란 p형 웨이퍼 태양전지의 후면에 p+층을 형성하는 것으로, 소수 반송자인 전자가 후면에서 재결합하는 것을 감소시키는 역할을 한다. 최근에는 상용 태양전지의 변환 효율 향상을 위해 후면에 SiN_x 패시베이션 막을 증착 후 국부적으로 전계를 형성하는 PERC Cell에 대한 연구가 진행되고 있다^{5,6)}. 국부 후면 전계 형성시 레이저를 이용하여 후면의 SiN_x 패시베이션 막을 국부적으로 개방한 후에 알루미늄 페이스트를 프린팅하여 소성하게 된다. 소성 공정 중 낮은 온도에서 실리콘이 알루미늄쪽으로 확산되며, 온도가 올라감에

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

Received September 8, 2016; Revised September 13, 2016;

Accepted September 19, 2016

따라 알루미늄 실리콘 혼합 액체 층이 형성되었다가 냉각 과정에서 알루미늄이 도핑 된 후면 전계 층과 알루미늄 전극 층이 형성되게 된다.

상용 알루미늄 페이스트를 사용하여 국부 후면 전계를 형성할 경우 Fig. 1과 같이 알루미늄으로 확산되는 실리콘으로 인해 접촉 영역에 보이드(Void)가 형성되어 국부 후면 전계가 제대로 형성되지 못하는 문제점이 있다⁷⁾. 이는 실리콘과 알루미늄의 상호 확산 속도의 차이에서 오는 것으로 알려져 있다^{8,9,10)}. 보이드 형성 등으로 인하여 국부 후면 전계가 제대로 형성되지 못할 경우 후면에서 소수 반송자인 전자의 재결합으로 인해 개방전압이 저하되고 실리콘과 알루미늄 전극 사이 빈 공간을 형성하여 직렬 저항이 증가하게 되어 효율 감소의 원인이 된다. 이를 해결하기 위해서 Fig. 2¹¹⁾의 알루미늄-실리콘 상평형도와 같이 12~30 at%의 알루미늄-실리콘 분말로 구성된 페이스트를 사용하게 되면 알루미늄 페이스트 내부로 실리콘의 확산 현상이 감소하여 보이드 없는 국부 후면 전계 형성이 가능하다¹²⁾.

한편 후면 알루미늄 전극 및 국부 전계가 올바르게 형성되지 않을 경우 발생하는 효율 감소 문제점 외에 PERC 태양전지 제작 시 고려되어야 될 중요한 사항으로 후면 전극과 기판 사이의 접착력 문제가 있다. 국부 후면 전계 태양전지의 경우 기존의 후면 전체에 전계를 적용한 태양전지와 달리 SiN_x 패시베이션 막 위에 페이스트가 인쇄되고, 패시베이션 막과 알루미늄은 서로

반응을 하지 않기 때문에 기판과 알루미늄 전극 사이의 접착력이 낮아지게 된다.

본 연구에서는 보이드 형성 억제와 동시에 기판과의 접착력을 향상시키기 위한 페이스트를 개발 및 태양전지에 적용하였다. 상용 알루미늄 페이스트와 알루미늄-실리콘 페이스트를 사용하여 국부 후면 전계를 형성하고 페이스트에 따른 후면 전계의 형상과 태양전지의 특성에 대해 알아보았다. 또한 국부 후면 전계 형성시 기판과의 접착력이 낮은 문제점을 해결하기 위해 알루미늄-실리콘 페이스트의 글래스 프린트 성분을 조절해가며 기판과의 접착력을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Cz (Czochralski)법으로 성장된 2.5 Ω·cm 비저항의, 보론이 도핑된 6인치 크기의 p형 실리콘 기판이 사용되었다. 80°C의 KOH용액에서 20분간 표면 텍스처링을 진행한 후, 원통형 확산 퍼니스에서 POCl₃ 소스를 이용하여 p-n접합을 형성하였다. 10%의 HF용액에 10분동안 담궈서 표면의 PSG 막을 제거하였고 이후 PECVD를 이용해 전면에 SiN_x 패시베이션 막을 증착했다. 이후, 80°C의 KOH용액을 통해 후면 평탄화와 함께 인이 도핑된 층을 제거하였다. 후면의 패시베이션은 TMA와 오존 가스를 전구체로 한 Al₂O₃ 막과 SiN_x 막이 각각 Thermal ALD와 PECVD를 통해 증착되었고, 레이저를 이용하여 패시베이션 막이 국부적으로 개방되었다. 페이스트에 따른 후면 접촉 형상 비교를 위해 웨이퍼의 후면에 알루미늄 페이스트 혹은 알루미늄-실리콘 공용 합금 페이스트를 스크린 프린팅 방법으로 인쇄했고 전면에는 실버 페이스트를 인쇄한 후, 벨트 퍼니스(Belt furnace)를 이용해 소성했다. 각 페이스트에 의한 파라미터 분석을 위해 솔라 시뮬레이터를 이용해 태양전지의 효율을 측정하였다. 또한 후면 전계의 관찰을 위해 알루미늄 후면 전극이 형성된 웨이퍼를 HF, HNO₃, CH₃COOH 혼합 용액에 5초간 식각 후 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 단면 형상을 관찰하였다. 또한 분산재에 따른 태양전지의 특성 비교를 위해 분광 광도계(UV-visible spectrophotometer, V-630V, Jasco, Japan)를 이용해 시편의 반사도를 측정하였고 양자 효율(Quantum Efficiency, PV measurement) 측정 장비를 통해 양자 효율을 측정하였다. 페이스트의 접착력 시험은 소성된 알루미늄 페이스트 상에 EVA를 부착 후 130°C에서 30분간 열처리한 후 시행되었다.

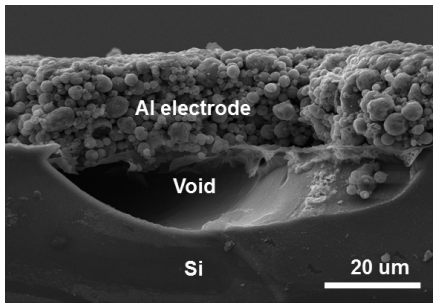


Fig. 1. SEM image of void which is formed between aluminum electrode and silicon base

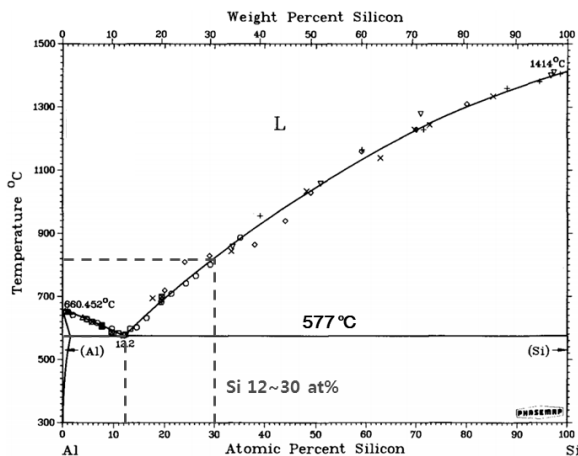


Fig. 2. Binary phase diagram of aluminum and silicon

3. 결과 및 고찰

3.1 조성 변경을 통한 알루미늄 페이스트의 특성 개선

3.1.1 알루미늄-실리콘 공용 합금 분말 페이스트

Fig. 3은 기존의 상용 알루미늄 페이스트(Al Paste)와, 공용

조성인 12 at%의 실리콘과 알루미늄의 공용 합금 분말을 이용해 제작한 페이스트(Al-Si Paste)의 후면 접촉형상을 SEM을 통해 관찰한 것이다. 알루미늄 페이스트의 경우 후면의 패시베이션이 개방된 곳에 실리콘의 확산으로 인한 보이드가 형성됐음을 알 수 있고, 보이드로 인해 국부 후면 전계 층도 관찰이 되지 않는다. 반면에 알루미늄-실리콘 페이스트가 소성된 단면은 실리콘 확산 감소로 인해 보이드가 관찰되지 않고, 실리콘과 알루미늄 전극 사이에 국부 후면 전계층도 형성됐음을 알 수 있다.

Table 1은 후면에 알루미늄 페이스트와 알루미늄-실리콘 페이스트를 적용한 태양전지의 솔라 시뮬레이터 개방전압 측정 결과이다. 알루미늄-실리콘 페이스트가 적용됐을 때 개방전압이 약 5 mV 개선되었음을 알 수 있다. 이는 후면 전계 형성 여부에 의한 차이로, 알루미늄-실리콘 페이스트가 적용된 태양전지의 후면에서의 재결합이 후면 전계로 인해 감소하였고, 그로 인해 개방 전압이 개선된 것으로 보인다.

3.1.2 알루미늄-실리콘 페이스트의 분산성 개선

위의 알루미늄-실리콘 페이스트의 소성 공정 중에 알루미늄 분말의 소결까지 분말의 분산성을 개선하기 위해 분산재를 첨가하여 태양전지의 특성을 측정하였다.

Table 1에 알루미늄-실리콘 페이스트와 분산재가 첨가된 알루미늄-실리콘 페이스트를 소성한 후 측정한 개방전압 결과를 정리하였다. 페이스트에 분산재를 첨가한 경우 분말의 분산성 개선으로 인해 개방 전압이 8 mV 개선되는 결과가 얻어졌다. Fig. 4에 나타난 후면 전계의 단면 SEM사진을 비교해 보면 분산성 개선으로 인해 후면 전계의 두께가 3 um에서 5 um 증가했음을 알 수 있다.

분산재 첨가에 따른 효율 향상의 원인 분석을 위해 각 페이스트가 적용된 태양전지의 단파장(405 nm)과 장파장(1009 nm)에서의 반사도(Reflectance) 및 양자 효율(Quantum Efficiency)을

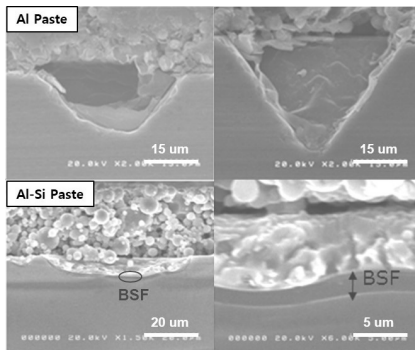


Fig. 3. SEM image of void and back surface field formation when Al paste and Al-Si paste was applied, respectively

Table 1. Open-circuit voltage results of each applied paste

	Al Paste	Al-Si Paste	Al-Si Dispersion Paste
V _{oc} (mV)	629.5	634.6	642.0

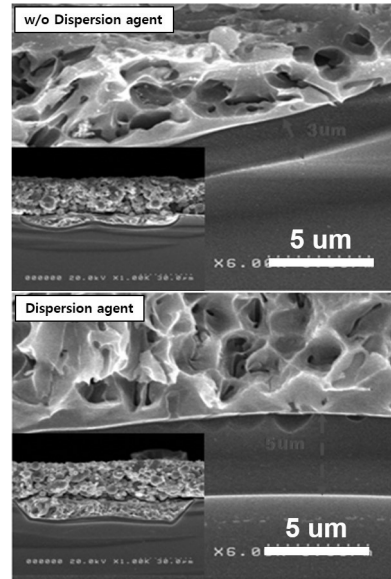


Fig. 4. SEM image of back surface field thickness depends on the addition of dispersion agent

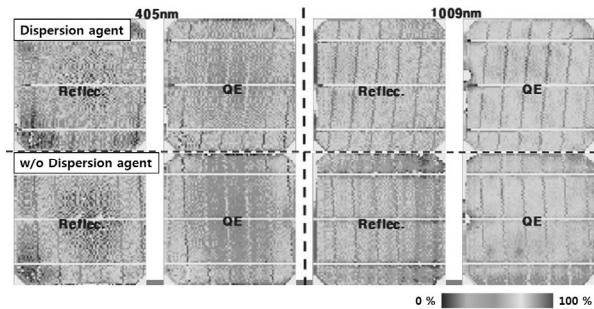


Fig. 5. Mapping image of reflectance and quantum efficiency at 405 nm, 1009 nm wavelength

비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 단파장에서의 반사율과 양자 효율은 비슷한 결과를 보이지만, 장파장의 결과를 비교해보면 분산재를 첨가한 페이스트의 경우에 반사율이 더 낮고 양자 효율이 더 높은 것을 알 수 있다.

3.1.3 알루미늄-실리콘 페이스트의 면저항 개선

알루미늄-실리콘 페이스트를 사용할 경우 보이드 형성 억제로 인해 개방전압은 증가하게 되지만, 알루미늄에 비해 상대적으로 큰 실리콘의 비저항으로 인해 페이스트의 면저항이 증가하는 문제점이 생기게 된다. 이를 해결하기 위해 페이스트의 글래스 프린트를 기존의 PbO 기반에서 Bi₂O₃ 기반으로 바꾸어 제작하였다.

Fig. 6은 각각 상용 스크린 프린팅 태양전지에 적용되는 알루미늄 페이스트와 알루미늄-실리콘 페이스트, 그리고 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프린트로 제작된 페이스트의 면저항 측정 결과를 비교한 것이다. 알루미늄에 비해 비저항이 큰 실리콘이 페이스트 분말에 포함됨으로 인해 페이스트의 면저항이 약 6배 증가했음이 확인되었다. Bi₂O₃ 기반의 글래스 프린트를 이용해 제작된 페

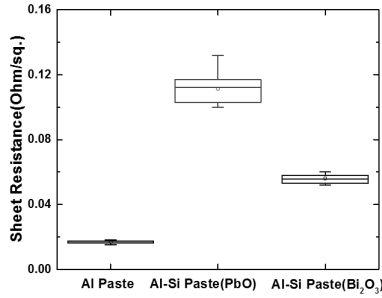


Fig. 6. Measured sheet resistance of Al paste, Al-Si paste with PbO-based glass frit and Al-Si paste with Bi₂O₃-based glass frit, respectively

이스트의 경우 약 0.06 Ω/sq. 로, PbO 기반의 글래스 프릿의 면저항에 비해 절반으로 감소하였다. 이는 PbO에 비해 Bi₂O₃의 전기전도도가 더 작기 때문인 것으로 보인다¹³⁾.

3.2 국부 후면 전극의 접착력

3.2.1 PbO와 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿

서론에 서술한대로 국부 후면 전계 태양전지의 경우 기존의 후면 전계 태양전지와 달리 국부적 개방 부분 외에는 패시베이션막 위에 페이스트가 인쇄되어 알루미늄-실리콘 반응 감소로 인해 기판과의 접착력이 낮은 문제점이 있다. Fig. 7(a)는 알루미늄-실리콘 페이스트가 소성된 태양전지의 후면에 EVA (ethylene-vinyl acetate)를 부착하고 라미네이션 공정을 한 후 Peel-Off 시험을 한 결과이다. 페이스트-기판간의 낮은 접착력으로 인해 페이스트의 박리 현상이 관찰되었다.

알루미늄-실리콘 페이스트의 접착력 개선을 위해 페이스트 내의 글래스 조성을 증가시킬 경우 후면의 덮개층(Capping Layer)에 대한 펀치 스루(Punch-through)가 증가하게 되고 패시베이션막 손상에 의한 개방 전압 저하가 발생하게 된다. 이를 방지하기 위해 기존의 PbO 기반의 글래스 프릿을 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿으로 바꿔서 펀치 스루 특성을 낮추면서 페이스트의 접착력을 개선하고자 하였다. Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿은 PbO 기반의 글래스 프릿에 비해 높은 유리 연화 온도(Glass softening temperature)로 인해 동일한 온도 프로파일로 소성할 경우 상대적으로 낮은 펀치 스루 특성을 보이게 된다¹⁴⁾. Fig. 7(b)는 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿으로 교체된 알루미늄-실리콘 페이스트의 Peel-Off 시험 결과이다. Fig. 7(a)의 결과와 다르게 페이스트의 박리 현상이 관찰되지 않았고 접착력이 개선되었다.

PbO 기반의 글래스 프릿과 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿으로 구성된 페이스트로 태양전지를 제작하였다. Table 2는 각 태양전지의 효율 측정 결과를 정리한 것이다. Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿의 페이스트가 사용됐을 때 개방전압이 5 mV 감소한 것을 확인할 수 있는데, 이는 국부 후면 전계의 특성 저하에 인한 것으로 예상된다. 이를 해결하기 위해 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿으로 구성된 페이스트에 실리콘에 대한 고용도가 전극형성 온도인

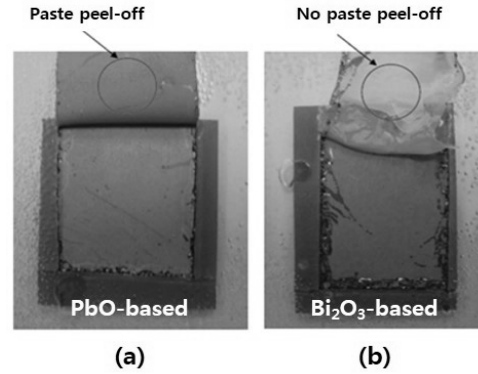


Fig. 7. Peel off test result of (a) Al-Si paste with PbO-based glass frit and (b) Al-Si paste with Bi₂O₃-based glass frit

Table 2. Cell results of Al-Si paste with PbO-based glass frit and Al-Si paste with Bi₂O₃-based glass frit

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	Eff. (%)
Al-Si Paste PbO	38.4	646	79.0	19.6
Al-Si Paste Bi ₂ O ₃	38.0	641	79.7	19.4

800도에서 2×10¹⁹ cm⁻³으로 알루미늄에 비해 10배가 높은¹⁵⁾ 보론도펀트 성분을 첨가하면 보론의 p+ 전계층 형성으로 인해 국부 후면 전계 개선을 기대할 수 있다.

4. 결론

국부 후면 전계 형성시 보이드가 형성되고 특성이 저하되는 현상을 막기 위해 페이스트의 조성 및 첨가물을 변화시키며 실험을 진행하였다. 알루미늄 페이스트로 소성시 보이드 형성 및 후면 전계가 형성이 되지 않는 문제점을 SEM을 통해 확인하였고 이를 해결하기 위해 알루미늄 페이스트에 실리콘을 첨가하였다. 그 결과 실리콘 확산 감소로 인해 보이드가 형성되지 않고 후면 전계가 형성됨을 알 수 있었다. 알루미늄-실리콘 페이스트에 분산제를 첨가할 경우 소성 공정중에 분말의 분산성이 개선됨에 따라 개방 전압과 후면 전계의 두께가 증가하였다. 이는 장파장에서의 반사도가 감소하고 양자 효율이 증가한 것으로 인한 것임을 확인하였다. 또한 국부 후면 전계 형성시 기판과 알루미늄 전극 간에 접착력이 낮은 문제점을 해결하기 위해 기존 페이스트의 PbO 기반 글래스 프릿을 Bi₂O₃ 기반의 글래스 프릿으로 교체하였고, 펀치 스루 특성이 낮아짐으로 인해 개방 전압이 저하되지 않고 접착력이 개선되는 결과를 얻었다. 따라서 고효율의 국부 후면 전계 태양전지를 위해서는 알루미늄 페이스트에 실리콘을 첨가하여야 하고 접착력 향상을 위해 Bi₂O₃ 기반의

글래스 프리트 사용이 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다. 또한 Bi₂O₃ 기반의 페이스트에 보론 도펀트 성분을 첨가함으로써 국부 후면 전계의 추가적인 개선을 기대할 수 있다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20153010012100).

References

1. International Energy Agency, "Technology roadmap solar photovoltaic energy", 2014.
2. Kim, K., Dhungel, S. K., Gangopadhyay, U., Yoo, J., Seok, C. W., and Yi, J. "A novel approach for co-firing optimization in RTP for the fabrication of large area mc-Si solar cell." *Thin solid films*, Vol. 511, pp. 228-234, 2006.
3. Noel, S., H. Lautenschlager, and J. C. Muller. "Highest efficiency rapid thermal processed multicrystalline silicon solar cells." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 9, No. 2, pp. 41-47, 2001.
4. Meemongkolkiat, V., Nakayashiki, K., Kim, D. S., Kopecek, R., and Rohatgi, A. "Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-back-surface field and its potential." *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 1, pp. G53-G58, 2006.
5. Chen, J., Tey, Z. H. J., Du, Z. R., Lin, F., Hoex, B., and Aberle, A. G. "Investigation of screen-printed rear contacts for aluminum local back surface field silicon wafer solar cells." *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 3, No. 2, pp. 690-696, 2013.
6. Chen, Y., Hui S., and Pietro P. A. "Analysis of recombination losses in screen-printed aluminum-alloyed back surface fields of silicon solar cells by numerical device simulation." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 120, pp. 356-362, 2014.
7. Horbelt, R., Ebert, S., Ulbikaite, V., Hahn, G., Job, R., and Terheiden, B. "Al-density variation as one driving force for void formation in PERC solar cells." *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2016.
8. Laueremann, T., Frohlich, B., Hahn, G., and Terheiden, B. "Diffusion-based model of local Al back surface field formation for industrial passivated emitter and rear cell solar cells." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 23, No. 1, pp. 10-18, 2015.
9. Park, S., Song, J., Tark, S. J., Kim, Y. D., Choi, C. J., Kwon, S., Yoon, S., Son, C. S. and Kim, D. "Investigation of Al back contacts and BSF formation by in situ TEM for silicon solar cells." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 22, No. 8, pp. 863-869, 2014.
10. Urrejola, E., Peter, K., Plagwitz, H., and Schubert, G. "Distribution of silicon in the aluminum matrix for rear passivated solar cells." *Energy Procedia*, Vol. 8, pp. 331-336, 2011.
11. Murray, J. L., and A. J. McAlister. "The Al-Si (aluminum-silicon) system." *Bulletin of alloy phase diagrams*, Vol. 5, No. 1, pp. 74-84, 1984.
12. Rauer, M., Woehl, R., Ruhle, K., Schmiga, C., Hermle, M., Horteis, M., and Biro, D. "Aluminum alloying in local contact areas on dielectrically passivated rear surfaces of silicon solar cells." *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 32, No. 7, pp. 916-918, 2011.
13. Kofstad, P., "Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides." New York: Wiley-Interscience, 1972.
14. Kim, I., Shin, H. S., Yeo, D. H., and Jeong, D. Y. "The Effects of Composition on the Interface Resistance in Bi-System Glass Frit." *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, Vol. 26, No. 12, pp. 858-862, 2013.
15. Rauer, M., Schmiga, C., Glatthaar, M., and Glunz, S. W. "Alloying from screen-printed aluminum pastes containing boron additives." *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 3, No. 1, pp. 206-211, 2013.