

결정질 실리콘 태양전지용 전극의 기술개발 및 동향



김은주
한국기계연구원 부설
재료연구소
표면연구본부
연구원



임재홍
한국기계연구원 부설
재료연구소
표면연구본부
책임연구원

요약

결정질 실리콘 태양전지의 전극은 태양전지 시장의 80% 이상을 차지하고 있어 제조단가에 크게 영향을 미칠 뿐만 아니라 효율에도 크게 영향을 미친다. n-type과 p-type의 실리콘 반도체를 접합해 오믹 접촉을 형성하며, 전면에는 Ag 페이스트를, 후면에는 Si 페이스트를 이용해 형성한다. 여러 가지 방법으로 전극을 형성할 수가 있으며, 스크린 프린팅이 대표적인 방법이다. 스크린 프린팅은 간단하며 연속 공정을 이용해 전극을 형성할 수 있다. 최근 원가절감에 대한 요구로 습식기반 공정을 이용한 전극형성 연구도 활발히 진행되고 있다. 본고에서는 결정질 실리콘 태양전지 전극에 대해 설명했으며, 결정질 실리콘 태양전지의 기술개발 및 동향에 대해 소개하고자 한다.^[1]

서론

태양광 에너지의 양은 태양에서 약 1억 5,000만 km 떨어진 지구에 들어오는 양을 전력으로 환산한다면 약 $1.77 \times 10^{12} \text{mW/cm}^2$ 이다. 이 값은 전 세계의 평균 소비전력에 비교했을 경우 수십만 배로 크다. 하지만 지구상에 입사되는 태양광은 시간, 기상, 장소의 위도 등의 상황으로 인해 변수가 다양하다. 하지만 이러한 단점에도 불구하고 태양광 에너지를 이용한 연구는 활발히 진행되고 있다. 태양광 에너지는 입사되는 광선이 무한하며 경비가 들지 않으며, 열에너지를 매개로 하는 화력, 원자력 등의 에너지와는 다르게

Best Research-Cell Efficiencies

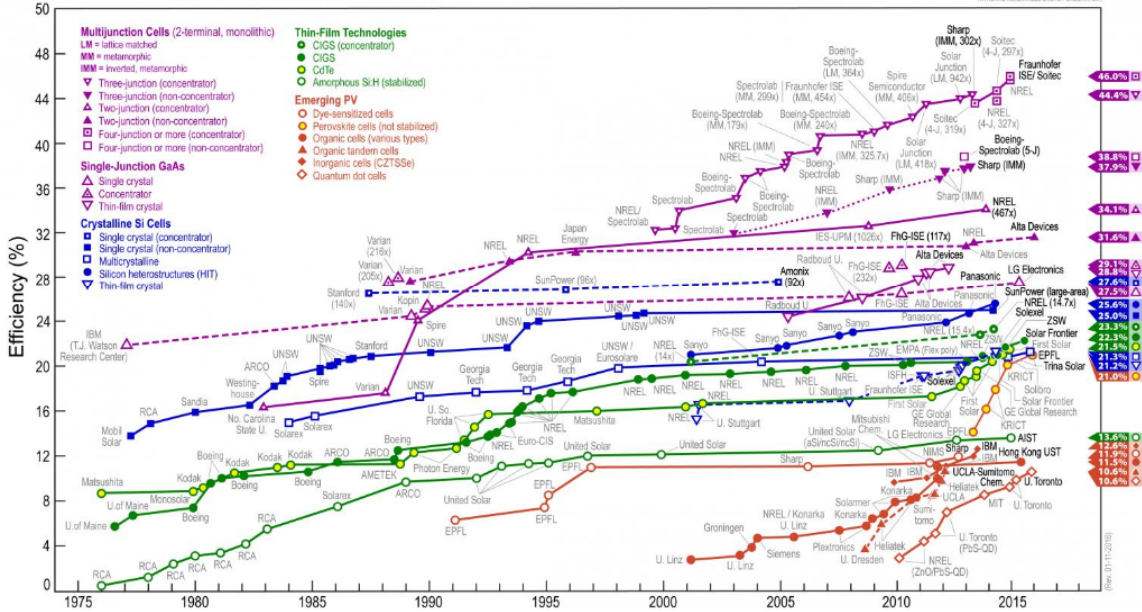


그림 1. 연도 및 기술에 따른 태양전지 효율 추이

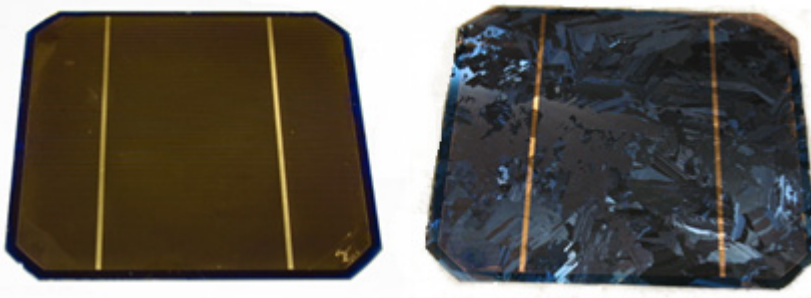


그림 2. 단결정/다결정 실리콘 셀에 전극을 형성

열에너지를 매개로 하지 않는다는 점이다. 더 나아가 태양광 발전의 생산단가는 매년 10~11%씩 저렴해지고 있으며, 머지않아 전 세계 80% 지역에서 태양광 에너지가 석탄 및 원자력 에너지보다 더 저렴해 지는 등 태양광 에너지에 대해 긍정적으로 평가되고 있다. 70년대 13%의 변환효율을 가지는 실리콘 태양전지를 시작으로 그림 1과 같이 태양광 발전 기술 변화에 따라 고효율의 태양전지가 개발되고 있다. 그리고 태양광 발전 기술 변화에 따라 제조 공정의 신뢰성, 자동화 및 단순화가 가능해졌다. 현재 태양전지 시장은 실리콘을 기반으로 한 태양전지가 80% 이상 차지하고 있으며, 결정질의 종류에 따라 그림 2와 같이 단결정 실

리콘과 다결정 실리콘으로 나뉜다. 단결정 실리콘은 결정 구조가 동일하며, 원자구조는 균일하다. 이러한 결정성으로 인하여 물질을 통해 효율적으로 전자를 전달하는데 이 상적이다. 즉, 순도가 높고 결정결함의 밀도가 낮으며 고품위의 재료로서 높은 효율을 달성할 수 있다. 반면에 다결정의 실리콘은 여러 개의 작은 결정 또는 경계(boundary)를 제공하는 결정립(grain)으로 구성되어 있어 정공(hole)과 전자(electron)의 재결합을 촉진시킬 뿐만 아니라 전자의 흐름을 방해하여 전지의 출력을 감소시킨다. 하지만 다결정 실리콘은 상대적으로 단결정 실리콘보다 저비용으로 생산이 가능하기 때문에 발전 가능성이 있는 태양전지의

기판이다. 하지만 기판의 단가 절감 및 고효율의 요구로 인하여 결정질 실리콘 태양전지에 대한 연구 및 생산이 주를 이루고 있다. 이러한 결정질 실리콘 태양전지의 대부분은 전면전극은 Ag 페이스트를, 후면전극으로는 Si 페이스트를 스크린 프린팅을 이용해 제조되고 있다. 스크린 프린팅뿐만 아니라 Ni을 기초로 한 다층 구조의 금속 층 등과 같은 방법으로도 전극층을 형성할 수 있다. 본고에서는 전극의 중요성과 결정질 실리콘 태양전지의 전극을 형성할 수 있는 방법에 대해 알아보았다. 또한 실리콘 태양전지의 기술개발 및 동향에 대해 소개하고자 한다.

본 론

결정질 실리콘 태양전지의 전극

태양전지는 p-n 접합으로 구성된 반도체 소자로서 빛이 입사되면 광 에너지에 의해 전지 내에서 전자-정공 쌍이 여기 되고, 내부 전기장에 의해 분리된 전자와 정공이 이동하면서 내부에서는 전하의 중성(charge neutrality)이 깨지게 되면서 전압 차가 생긴다. 이때 양극단에 발생된 기전력을 외부 회로로 작용하는 전면전극(front-contact electrode)과 후면전극(rear-contact electrode)을 이용해 태양전지로서 작용할 수 있게 된다. 즉, 태양전지에 있어 전극은 반도체와 외부 회로를 연결하는 가장 기본적인 면서도 중요한 부분이다. 전극은 태양전지의 효율과 제조 단가에 크게 영향을 미치는 인자로서, 결정질 실리콘 태양전지의 기술개발 고효율화와 저비용의 방향으로 진행되는 추세이다. 결정질 실리콘 태양전지의 전극 제조기술에서도 소재뿐만 아니라 저비용의 공정, 고성능 전극 형성을 위해 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

결정질 실리콘 태양전지의 전극 형성 방법

후면전극의 경우 전면전극에 비해 상대적으로 단순해 보통 Si이나 Mo 금속층으로 구성되어 있다. 반면 태양을

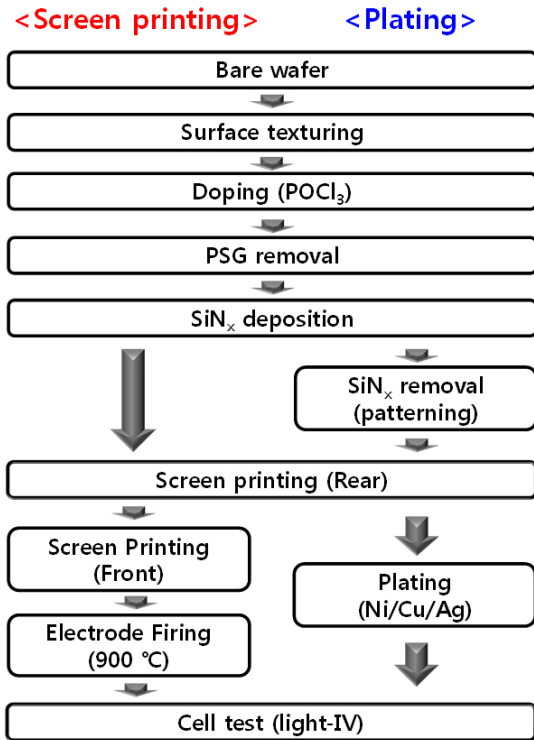


그림 3. 스크린 프린팅과 도금 공정을 활용한 태양전지 제조 공정 비교

바라보고 있는 전면전극은 태양전지의 모든 표면에서 전류를 생성하게 된다. 여러가지 방법으로 결정질 실리콘 태양전지의 전극을 형성할 수 있으며 대표적으로 그림 3과 같이 스크린 프린팅과 도금법으로 나눌 수 있다.

-스크린 프린팅

현재 상용화되고 있는 결정질 실리콘 태양전지의 95% 이상은 Ag 페이스트를 사용해 스크린 프린팅으로 제조되고 있다. 1970년대에 처음으로 스크린 프린팅을 이용해 제조된 후로 현재까지도 사용되고 있다. Ag 페이스트는 태양전지 기판의 에미터 층(emitter layer)과 접합해 전극을 형성하며, 아래는 형성과정을 나타낸 것이다.

- 1) 결정질 실리콘 태양전지 기판의 반사방지막 위에 그리드(grid) 형태로 스크린 프린팅을 사용해 Ag 페이스트를 인쇄한 후, 건조시킨다. 이때 건조시, Ag 페이스트 내의 용매만 제거되면서 패턴이 경화되면서 glass frit, Ag 입자 그리고 기타 무기 첨가제들이 서로 접합 및 지



지되면서 그리드 형태가 유지된다.

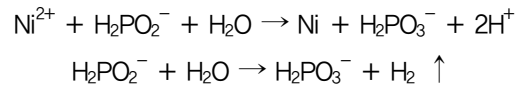
- 2) 450°C 이상의 온도로 소성을 진행함으로써 glass frit이 용융되기 시작한다. 용융된 glass frit은 패턴 내에서 접착제 역할을 하게 된다. 또한 산화 환원 반응을 통해 반사방지막을 식각하여 실리콘 기판을 노출시켜 Ag 입자가 실리콘 기판과 접촉할 수 있도록 한다.
- 3) 약 700°C 이상의 온도에서 Ag 입자들이 소결되기 시작한다. 또한 용융된 glass frit이 반사방지막을 식각한 이후에 실리콘 일부분 또한 용해된다.
- 4) 소결 후 냉각 과정에서 glass frit 내의 과량의 실리콘이 결정화 된다.

위와 같은 방법으로 Ag 페이스트를 이용해 전면 전극을 간단하고 연속 공정에 적용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 전면 전극으로 사용되는 고가의 Ag 페이스트에는 비저항이 큰 glass frit이 10~20% 정도 존재한다. 또한 위와 같이 고온에서 공정이 진행되기 때문에 전면 전극을 양산하는데 있어 고비용이 든다.^[2-5]

-도금법

스크린 프린팅 외에 전극을 형성하는 것은 도금법을 이용해 전극을 형성하는 것이 있다. 스크린 프린팅을 대체할 수 있는 유력한 기술로 전망되고 있는 도금법으로써, Ag 또는 Ni을 기초로 한 다층 구조의 금속 층을 전착시키는 방법이 포함된다. 도금을 이용해 도금 층을 전착시키는 것은 공정 단계가 많다는 단점이 있지만 Ag의 사용량을 줄일 수가 있으며, 단순 공정으로 Ni 및 Cu를 전착해 접촉 저항 및 직렬저항과 같은 전극의 특성을 높일 수 있다. 이들을 전착하기 위해서 무전해 및 전해 도금법을 이용할 수 있다. 특히, 무전해 도금법의 경우 저비용, 대량생산 및 순도 높은 도금층을 전착할 수 있다. Ni은 저가이며 스퍼터링(sputtering), 도금법(plating)과 같이 여러 가지 방법을 이용해 전착할 수가 있으며, Cu가 결정질 실리콘 태양전지 기판으로 확산되는 것을 막는 확산 장벽(diffusion barrier) 역할을 한다. 또한, 열처리 공정을 진행해 규화니켈(nickel silicide)을 형성하여 접착층(adhesion layer)으

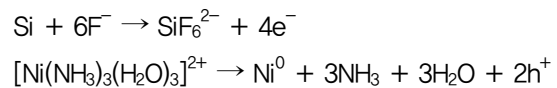
로 작용한다. 규화니켈의 경우 크게 Ni₂Si, NiSi, NiSi₂로 구분할 수 있다. 분류되는 규화니켈은 각각 다른 온도에서 발견되며, 특히 NiSi는 Ni₂Si와 NiSi₂에 비해 낮은 저항 값을 갖고 있어 NiSi을 형성할수록 유리하다. 앞서 설명했듯이, 저비용 및 대량생산이 가능한 무전해 방법으로 Ni을 결정질 실리콘 태양전지 기판에 전착시킬 경우 도금 용액 내에서 일어나는 산화환원반응을 통해 전착시킨다. 산화 환원반응을 만들기 위해서는 차아인산염(sodium hypophosphite), 붕소수화 나트륨(sodium borohydride) 등과 같은 환원제가 필요하다. 환원제로 가장 많이 쓰이는 차아인산염의 P을 이용한 것이며 1844년 Wart에 의해 발견됐다. 1세기 후에 Brenner와 Riddell에 의해 상업적으로 사용할 수 있는 도금 욕을 개발함으로써 상업용으로 많이 적용하게 되었다. Ni 무전해 도금 욕에 있는 P의 함량, 온도, pH 등과 같은 많은 요소들이 Ni 전착에 많은 있어 매우 중요한 요인이 된다. 차아인산염의 P을 이용해 Ni 무전해 도금 욕의 화학적 반응식은 아래와 같다.



이때 결정질 실리콘 태양전지 기판 표면에 Ni²⁺와 H₂PO₃⁻와 같은 이온들이 반응물질로써 확산되어 기판 표면에 반응물질로 흡착된다. 그 후에, 기판 표면에서 위의 반응식과 같은 화학반응이 일어나 Ni이 전착되면서 표면으로부터 H₂ 및 H₂PO₃⁻와 같은 규경균 이온들이 탈착되어 다시 확산된다.^[6-9]

-치환 및 빛을 이용한 전착법

차아인산염이 첨가되지 않고 치환을 이용해 하는 방법(galvanic displacement process)이 있다. 이와 관련된 화학적 반응식은 아래와 같다.



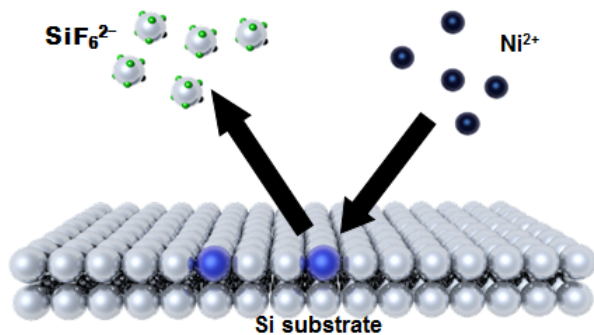


그림 4. 치환을 이용한 Ni 전착의 모식도

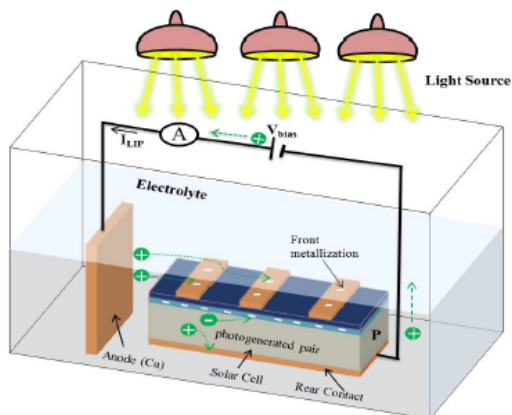


그림 5. LIP 공정

실리콘 이온과 도금 욕 내의 F이온의 상호작용에 의해 SiF_6^{2-} 의 형태로 이온화되면서 용액 내의 Ni 이온과 아래의 그림 4와 같이 치환된다.^[10-13] LIP(light induced plating) 공정의 경우 전착할 금속이온이 용해되어 있는 용액에 담긴 후 셀에 빛을 조사하면 n형에서 음의 전하를 띄게 되고 양의 전하를 띄고 있는 금속이온이 환원되며 전착된다. LIP 공정은 전체 영에 일정한 전위차로 빛이 입사되기 때문에 균일하게 전착된다는 장점이 있다.^[14,15] 또한, 태양전지 전극용 도금장비로써 큰 역할을 하고 있다. 몇몇 해외 업체(schmid, Pena, Mecco)가 주도 하고 있는 실정이며, 국산화는 아직 이루어지지 않고 있다. 현재 국내 업체들의 제품 개발이 진행 중이며 빠른 시일내에 경쟁력 있는 제품이 출시되리라 생각된다. LIP 공정의 모식도는 그림 5와 같이 나타낸다.

결정질 실리콘 태양전지의 기술 개발 및 시장동향

태양전지의 기본 단위는 셀이며, 이 셀들을 연결해 필요한 전력을 얻기 위해 모듈을 형성하게 된다. 이 모듈들을 연결해 설치하면 태양 발전 어레이가 된다. 태양 전지로 전력을 확보하기 위해 큰 어레이와 넓은 설치 면적이 필요하게 된다. 물론 소규모의 태양 발전 어레이의 경우에도 보통 건물의 옥상을 이용해 창문이나 벽에 설치하는 방법도 등장하고 있다.

-대표적인 상업용 실리콘 태양전지

앞서 설명했듯이, 지난 수십 년간 태양광 발전 기술 변화에 따른 제조 공정의 신뢰성, 자동화 및 단순화가 가능해졌다. 그러나 양산화에 적용되고 있는 실리콘 태양전지의 표준 크기는 $10 \times 10\text{cm}^2$ 와 $12.5 \times 12.5\text{cm}^2$ 로 양산 수율을 맞추기 위해선 태양전지의 대형화가 요구된다. 이와 같은 한계를 극복하기 위해 효율 개선을 위한 기술 혁신의 일환으로 BCSC, PERL 셀 등의 다양한 태양전지 구조가 제안되어 왔다.^[16]

BCSC(Buried Contact Solar Cell) 태양전지

스크린 프린팅을 사용해 제작된 SPSC(Screen Printed Solar Cell)는 약 14~16% 수준이며 전극 형성이 간단하고 연속적으로 공정에 적용할 수 있지만 전극에 사용되는 물질인 Ag 페이스트는 glass frit 성분을 포함하고 있어 비저항이 크다. 또한 전극을 형성하는 과정 중에 전극 하부에 있는 도핑농도가 높은 에미터 층에서 식각이 일어나기 때문에 전극 저항이 크다는 단점이 있다. 이를 보완하여 개발된 것이 BCSC(Buried Contact Solar Cell) 태양전지이다. 그림 6과 같은 구조를 갖는 BCSC 태양전지는 레이저를 사용해 홈을 형성한 후, 형성된 홈 내에 전기화학방법을 통하여 전극을 매몰시켜 실리콘 태양전지 기판과 금속의 접촉면을 넓힐 수 있게 된다. 이는 전극의 면적을 5% 이하로 줄여 접촉 저항을 작게 할 수 있다. 이 태양전지는 UNSW(University of New South Wales)에서 개발단계에서 변환효율을 23%로 보고되었으며, 미국의 Uniserch

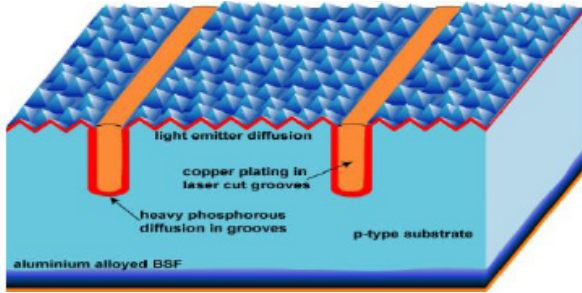


그림 6. BCSC 태양전지

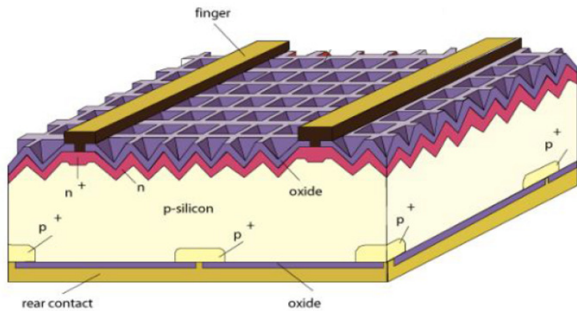


그림 7. PERL 태양전지

Ltd., 영국의 BP Solar 등은 17~18%의 변환 효율을 갖는 BCSC 태양전지를 생산하고 있다.

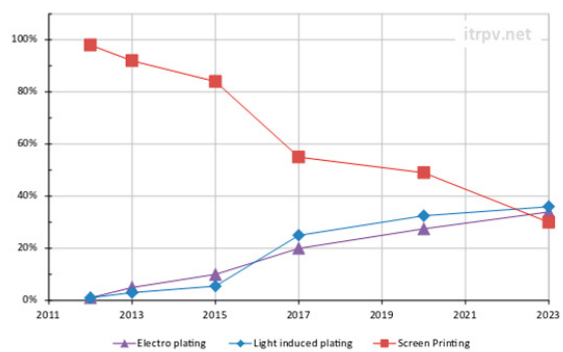
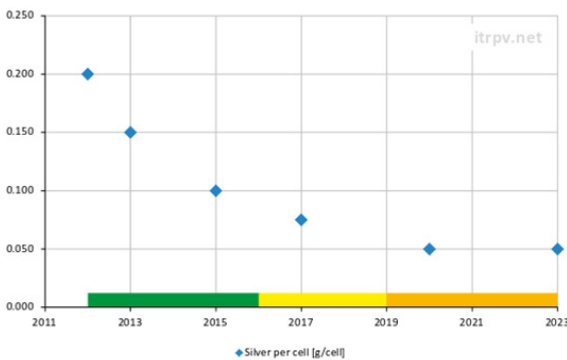
PERL(Passivated Emitter and Rear Locally Diffused) 태양전지

이 태양전지 또한 UNSW에서 개발했으며, 24% 이상의 변환효율을 달성했다. 그림 7을 보면 알 수 있듯이, 빛이

조사되어 흡수되는 면이 역 피라미드 구조를 갖고 있으며, 후면전극에는 부분적으로 P⁺ 층을 가지고 있다. 또한 태양 전지 기판의 전, 후면에 산화층을 형성시켜 표면에서의 재결합을 줄이도록 설계되어있다. 이러한 태양전지 구조에 도금법을 이용하여 현대중공업에서 태양전지를 생산하고 있다.^[17,18] 이와 같이 구조의 변경을 통해 셀 효율 개선의 노력과 더불어 각 공정을 개선함으로써 효율 향상과 원가 절감을 동시에 이루려는 노력이 진행되고 있다.

-시장 동향

태양전지 셀 제작의 경우 수입의존도가 높은 기술 및 장비를 국산화하여 세계시장의 Needs인 고효율화 및 저가화에 능동적 대처와 세계시장의 경쟁력 확보가 가능할 것으로 보인다. 또한, 현재 결정질 실리콘 태양전지 셀의 metallization에 사용되는 고가의 Ag 페이스트는 태양전지 생산원가를 감소시키려는 제조업체들의 가장 큰 장벽이다. 그림 8과 같이 2013년 기준, Ag 페이스트는 1000\$/kg으로 셀 제조 단가의 20\$ cent로 실리콘 가격을 제외한 나머지의 30%를 차지한다. Ag 페이스트의 사용 비율을 줄이고 대체 전극인 Ni/Cu 전극을 사용함으로써 저원가의 태양전지를 구현 할 수 있을 것이다. 또한, 이를 뒷받침해 줄 수 있는 도금장비의 개발이 원활하게 이루어지지 않고 있는 현실이다. 따라서 결정질 실리콘 태양전지에 도금이 가능하게 하는 장비의 개발이 이루어진다면 전극의



출처: SolarBiz 2013, 결정질 실리콘 태양전지의 셀당 Ag 페이스트 비중 및 전극방법에 따른 점유율 변화

(a) 셀당 Ag 페이스트 비중(US\$)

(b) 전극 metalization 방법에 따른 점유율

그림 8. 셀당 전극의 재료 및 방법에 따른 점유율 변화

metallization을 고가의 Ag 페이스트 대신 Ni/Cu 금속을 이용할 수 있으며, 태양전지의 생산 원가를 획기적으로 절감할 수 있다. 2011년 독일의 Schott AG에서 metallization을 이용해 전극을 형성해 19.7%의 효율을 보고한 바가 있다. 또한, CdTe 태양전지의 강자인 First solar사가 패시베이션 기술과 Cu 전극 기술을 보유하고 있는 벤처 기업인 TetraSun를 인수함으로써 본격적으로 결정질 실리콘 태양전지 시장에 진출했다.

결론

태양전지 시장의 80% 이상이 결정질 실리콘 태양전지가 차지하고 있다. 결정질 실리콘 태양전지에 있어 전극은 효율에도 크게 영향을 미치며 제조단계에 크게 영향을 미치기 때문에 중요한 요소로 작용한다. 현재 양산되고 있는 결정질 실리콘 태양전지의 전극의 대부분이 스크린 프린팅을 사용해 형성된다. 하지만 스크린 프린팅을 사용해 전극을 형성하면 효율에 있어 한계가 있어 문제점을 해결하기 위한 대안으로 다양한 전극 형성 기술 및 제품의 원가 절감에 의한 제품경쟁력 확보를 위한 노력이 다각도에서 이루어지고 있다.

Acknowledgement

본 연구는 2015년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153030013200).

참고문헌

[1] Solanki, M.C.R.a.C.S., *Review of Ni-Cu Based Front Side Metallization for c-Si Solar Cells*, Journal of

Solar Energy, 2013, **2013**: pp. 20.

- [2] Hilali, M.M., *Understanding and development of manufacturable screen-printed contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells*, 2005, Georgia Institute of Technology.
- [3] Cheek, G.C., et al., *Thick-film metallization for solar cell applications*, Electron Devices, IEEE Transactions on, 1984, **31**(5): pp. 602-609.
- [4] Prudenziati, M., et al., *Ag-based thick-film front metallization of silicon solar cells*, Active and passive electronic components, 1989, **13**(3): pp. 133-150.
- [5] Hilali, M.M., et al., *Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells*, Journal of electronic materials, 2006, **35**(11): pp. 2041-2047.
- [6] Hsu, H., et al., *Mechanism of immersion deposition of Ni-P films on Si (100) in an aqueous alkaline solution containing sodium hypophosphite*, Thin Solid Films, 2009, **517**(17): pp. 4786-4791.
- [7] Mallory, G.O. and J.B. Hajdu, *Electroless plating: fundamentals and applications*, 1990: William Andrew.
- [8] Blakers, A. and M. Green, *20% efficiency silicon solar cells*, Applied physics letters, 1986, **48**(3): pp. 215-217.
- [9] 이지훈, 조경연, 이수홍, *고효율, 저가화 실리콘태양전지를 위한 Ni/Cu/Ag 금속전극의 특성 연구*. 한국태양에너지학회 2009년도 춘계학술발표대회 논문집, 2009: pp. 235-240.
- [10] Gorostiza, P., et al., *Charge Exchange Processes during the Open-Circuit Deposition of Nickel on Silicon from Fluoride Solutions*, Journal of The Electrochemical Society, 2000, **147**(3): pp. 1026-1030.
- [11] Allongue, P., V. Kieling, and H. Gerischer, *Etching mechanism and atomic structure of H Si (111) surfaces prepared in NH₄F*, Electrochimica Acta, 1995, **40**(10): pp. 1353-1360.
- [12] Carraro, C., R. Maboudian, and L. Magagnin, *Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes*, Surface Science Reports, 2007, **62**(12): pp. 499-525.
- [13] Yao, Y., et al., *Uniform plating of thin nickel layers*



- for silicon solar cells*, Energy Procedia, 2013, **38**: pp. 807–815.
- [14] Hameiri, Z., L. Mai, and S. Wenham, *Advantages of photoplatinizing for laser doped solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011, **19**(5): pp. 511–516.
- [15] Lee, S.H., *Review of the potential of the Ni/Cu plating technique for crystalline silicon solar cells*, Materials, 2014, **7**(2): pp. 1318–1341.
- [16] Kim, D., et al., *Low-cost contact formation of high-efficiency crystalline silicon solar cells by plating*, Journal of the Korean society for New and Renewable Energy, 2005, **1**(1): pp. 37–43.
- [17] 권재홍, 이수홍, *고효율 실리콘 태양전지의 개발현황*. 한국태양에너지학회 2003년도 춘계학술발표대회 논문집, 2003: pp. 45–50.
- [18] 김민정, 이수홍, *결정질 실리콘 태양전지에 적용될 Light-induced plating을 이용한 Ni/Cu 전극에 관한 연구*. 한국태양에너지학회 2009년도 추계학술발표대회 논문집, 2009: pp. 350–355.