

E-Beam evaporation을 이용한 전극 형성 공정이 결정질 실리콘 태양전지에 미치는 영향 분석

최동진^{1)*} · 박세진¹⁾ · 신승현¹⁾ · 이창현¹⁾ · 배수현¹⁾ · 강윤묵²⁾ · 이해석²⁾ · 김동환^{1,2)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울, 02841

²⁾그린스쿨대학원, 고려대학교, 서울, 02841

Effect of Electrode Formation Process using E-beam Evaporation on Crystalline Silicon Solar Cell

Dongjin Choi^{1)*} · Se Jin Park¹⁾ · Seung Hyun Shin¹⁾ · Changhyun Lee¹⁾ · Soohyun Bae¹⁾ · Yoonmook Kang²⁾ · Hae-Seok Lee²⁾ · Donghwan Kim^{1,2)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea

²⁾KU-KIST Green School, Graduate School of Energy and Environment, Korea University, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea.

Received November 6, 2018; Revised December 24, 2018; Accepted January 15, 2019

ABSTRACT: Most high-efficiency n-type silicon solar cells are based on the high quality surface passivation and ohmic contact between the emitter and the metal. Currently, various metalization methods such as screen printing using metal paste and physical vapor deposition are being used in forming electrodes of n-type silicon solar cell. In this paper, we analyzed the degradation factors induced by the front electrode formation process using e-beam evaporation of double passivation structure of p-type emitter and Al_2O_3 / SiN_x for high efficiency solar cell using n-type bulk silicon. In order to confirm the cause of the degradation, the passivation characteristics of each electrode region were determined through a quasi-steady-state photo-conductance (QSSPC).

Key words: n-type silicon solar cell, E-beam Evaporation, Forming Gas Annealing, Metal fraction

Nomenclature

iVoc: Implied Open-Circuit Voltage

MCD: Minority-Carrier Density

Subscript

QSSPC: Quasi-Steady-State Photoconductance

PL: Photoluminescence

ARC: Anti-Reflectance Coating

1. 서론

고효율(> 22%) 실리콘 태양전지를 제작하기 위해서는 소자

내 재결합 영역을 최소화하는 것이 중요하다. 특히 실리콘/금속 계면은 재결합을 일으키는 주요 요소로, 이를 줄이기 위하여 미세선폭 구현을 위한 전극 형성 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재, 상업화된 태양전지의 경우 전극페이스트를 이용한 스크린 프린팅법을 이용하여 전극을 형성하고 있으며, 약 45 um의 선폭을 구현하고 있다. 그러나, 페이스트 및 스크린 프린팅법의 한계로 수 마이크로의 선폭을 구현하는 데에는 어려움이 있으며, 상업적으로 20 um 수준까지 감소한 스크린 프린팅 선폭 기술을 적용하기에는 약 10년의 시간이 소요될 것으로 전망되고 있다¹⁾. 이와 달리 포토리소그래피 방법과 증발법을 결합한 증착법은 공정이 복잡하지만 수 마이크로 이하의 미세선폭을 구현할 수 있다. 또한 스크린 프린팅법을 이용한 전극 형성에 포함 된 열처리 공정에서 발생할 수 있는 실리콘 열화 영향을 최소화할 수 있어 고효율 태양전지 제작에 주로 이용된다.

증발법을 이용한 전극 증착법은 소스를 증발시키는 에너지원에 따라 thermal evaporation 증착법과 e-beam evaporation 증착법이 있다. Thermal evaporation 증착 방법은 주로 용융점이

*Corresponding author: solar@korea.ac.kr

낮은 Al, Au, Cu의 증착에 적합하고 금속원의 증발 속도는 금속의 증기압에 비례한다. 그러나 원하는 곳에 증착을 시키기 위해 가하는 에너지는 열 에너지원 이외에는 추가적으로 없으므로 증착 밀도가 떨어지며 균일성이 낮은 단점이 있다. E-beam evaporation 증착법은 녹는점이 높은 금속을 쉽게 증착가능하다는 장점이 있어 태양전지뿐만 아니라 반도체 등 다양한 소자의 금속 증착 공정으로 많이 활용되고 있다. 하지만, 가속화된 높은 에너지의 입자와 진공자외선(radiation) 방출에 의해 실리콘과 패시베이션 계면에 결합 밀도 증가 및 이로 인한 패시베이션 특성 저하를 유발할 수 있다. O'Sullivan *et al.* (2014)²⁾의 연구에 따르면, e-beam evaporation 공정 후 Capacitance-Voltage 분석법을 통해 Si-SiO₂ 계면의 결합밀도를 계산 하였을 때 e-beam에 의해 발생된 진공자외선에 의한 실리콘 표면의 결합 밀도 증가를 확인하였다²⁾. 이때 형성된 결합은 forming gas annealing (FGA)을 이용하여 회복할 수 있는 것이 앞선 많은 연구들에서 보고되었다^{3,4)}.

이전에 보고된 e-beam evaporation을 이용한 전극 형성 결과들은 Si/SiO₂/metal 구조에 초점이 맞춰져 있다. 현재 고효율 실리콘 태양전지에 사용되는 Si/Al₂O₃/SiN_x/metal 구조에 전극 형성 공정에 대한 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 n-type bulk 실리콘을 이용한 고효율 태양전지 제작을 위해 p-type 에미터와 Al₂O₃/SiN_x의 이중패시베이션 구조를 가지는 구조에서 e-beam evaporation을 이용한 전면 전극 형성 공정에서 유발되는 저하 요인에 대해 분석하였다. 저하원인 확인을 위하여 전극 구조 형성을 위한 각각의 공정 단계별 패시베이션 특성변화를 Quasi- Steady-State Photoconductance (QSSPC) 측정법을 통해 확인하였으며, 이후 Forming gas annealing (FGA)을 공정 단계별로 적용하여 회복 여부를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 E-beam radiation의 영향성 확인

E-beam evaporation 증착법에서 발생하는 특성저하를 확인하기 위해서 본 연구에서는 Czochraalski (CZ)법을 이용하여 성장시킨 180 um 두께의 n-type 실리콘 태양전지 웨이퍼의 전면 에 알칼리(KOH) 용액을 이용하여 랜덤 피라미드 형태의 텍스처링을 형성을 하였다. 에미터에는 boron (B)을 도핑 하여 80 Ω/sq 면저항을 가지는 p+ 에미터를 형성 하였다. 그 후 전면에는 10 nm 두께의 Al₂O₃ 와 75 nm SiN_x를 이중 패시베이션 구조를 형성 후, 후면에도 전면과 동일하게 Al₂O₃ 와 SiN_x를 이중 패시베이션 구조로 형성 하였다. e-beam evaporation을 이용한 전극 증착을 위해 포토레지스트를 전면 에 코팅 한 뒤 패턴 형성을 진행 하였으며, 그 후 은(Ag)을 증착하였다. 패시베이션 구조를 형성 한 뒤 각 군별 개략적인 실험 방법은 Fig. 1에서 묘사하고 있다.

전극 증착 영역 비율 변화 및 패시베이션 오프닝 영역 비율에

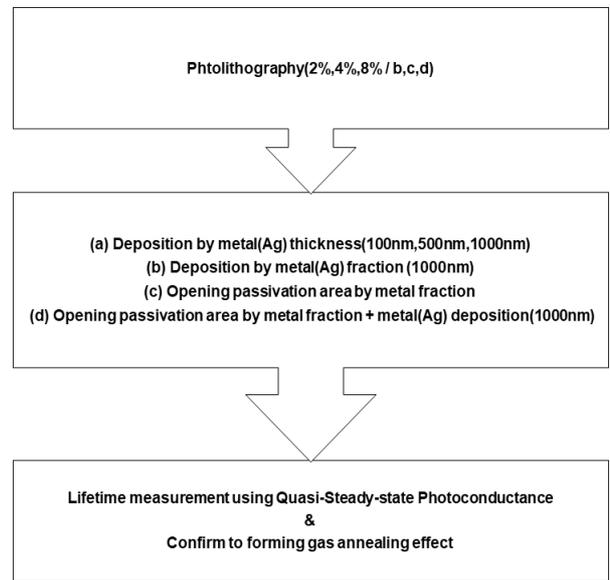


Fig. 1. A schematic diagram of the experiment for each conditions (a,b,c,d) in the same structure of cell

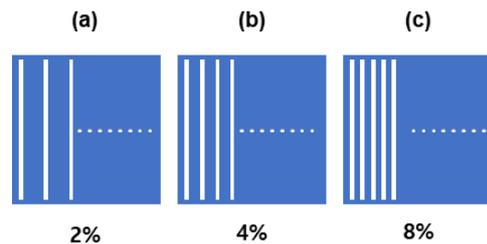


Fig. 2. Metal patterns of each fraction (a) 2%, (b) 4%, (c) 8%

다른 저하 분석 확인하기 위하여 전체 면적의 2%, 4%, 8%에 해당하는 패턴을 형성하였으며, 이는 20 um 폭을 가지고 패턴 비율별로 각각 42, 84, 168개의 라인을 Fig. 2에서 나타내고 있다. 전극 증착 공정 단계별 저하 요인 중 첫 번째로, e-beam evaporation에 의한 패시베이션 전체 영역에서 발생 하는 저하 현상을 분석하기 위한 실험 방법은 Fig. 3(a)에서 나타내고 있다. e-beam evaporation 증착법을 이용하여 전극을 100 nm, 500 nm, 1000 nm를 전체 면적에 증착한 뒤 80°C의 염산(HCl)용액에 10분 동안 전극 에칭을 진행하여 e-beam radiation이 Si/Al₂O₃/SiN_x 구조에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 영향성을 확인하였다.

두 번째로, 전극이 증착 되는 면적 비율이 증가함에 따라 e-beam radiation 영향성을 확인 하기 위해 Fig. 3(b)에서는 전극 패턴 면적 비율(fraction)별로 패시베이션 영역에 전극 1000 nm를 증착한 뒤 Fig. 3(a)와 동일한 방법으로 전극을 제거하는 방법을 나타내고 있다. 세 번째로, 각각의 패턴 면적 비율별로 패시베이션 영역을 개방 하였을 때 carrier lifetime의 감소하는 경향을 확인하기 위해 Fig. 3(c)에 그 방법을 나타내고 있다. 최종적으로, Fig. 3(b)와 (c)의 결합 형태인 각각 비율별(2%, 4%, 8%)로 개방된 패시베이션 영역에 전극을 1000 nm 증착하였을 때

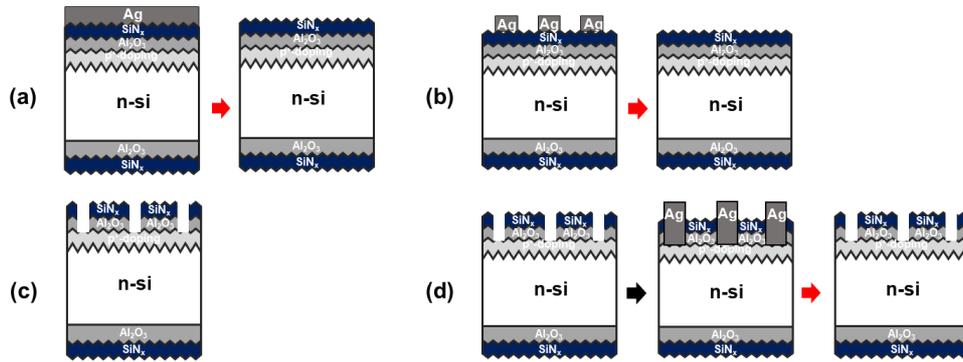


Fig. 3. Schematic representation of the each conditions (a) Deposition by metal (Ag) thickness (100 nm, 500 nm, 1000 nm), (b) Deposition by metal (Ag) fraction (1000 nm), (c) Opening passivation area by metal fraction, (d) Opening passivation area by metal fraction + metal (Ag) deposition (1000 nm)

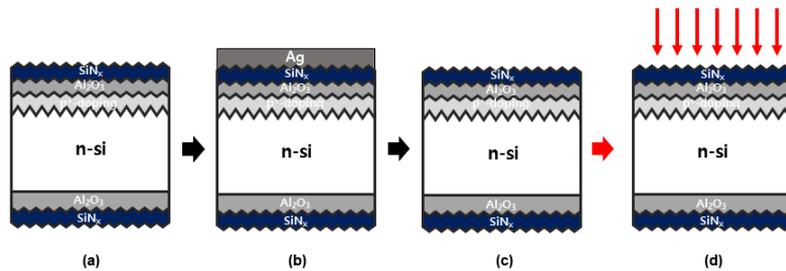


Fig. 4. Schematic of the comparison with after metal deposition and after FGA

e-beam radiation이 미치는 영향성에 대해 분석을 진행 하는 방법을 Fig. 3(d)에서 나타내고 있다. 이러한 분석을 위해 각각의 Fig. 3(a),(b),(c),(d)군 별로 마지막 단계에서 Quasi-steady-state Photoconductance (QSSPC) 측정법을 통해 iV_{oc} (Implied open-circuit voltage), lifetime을 측정 후 비교 진행 하였다.

2.2 E-beam radiation에 의한 손상 회복

E-beam evaporation 공정 중에 발생한 전극 증착 영역의 radiation damage를 회복하기 위하여 forming gas annealing (FGA)을 진행 하였다.

FGA의 효과를 확인하기 위하여 e-beam radiation 영향성 확인 실험에 사용한 태양전지 구조의 초기상태인 Fig. 4의 (a) 구조에서 lifetime을 측정한 뒤 전극을 1000 nm를 전체 면적(4x4 cm²)에 증착을 통해 임의로 패시베이션 영역에 e-beam radiation 데미지를 주었다. 그리고 Fig. 3(a),(b),(d)에서 사용된 동일한 전극 제거 방법을 통해 전극을 제거 하였다. radiation damage 영향에 의한 lifetime 감소율을 Fig. 4의 (c)에서 QSSPC 측정법을 통해 확인 후 mixed gas (N₂ : H₂ = 9 : 1)를 이용한 FGA공정을 400°C에서 30분간 열처리 진행 후 회복 된 lifetime을 측정 하여 회복율을 확인하였다. 또한, 셀 구조에서도 회복 효과가 발생하는지 관찰하기 위하여 Sun-V_{oc} 측정법을 통한 lifetime 분석을 진행 하였다.

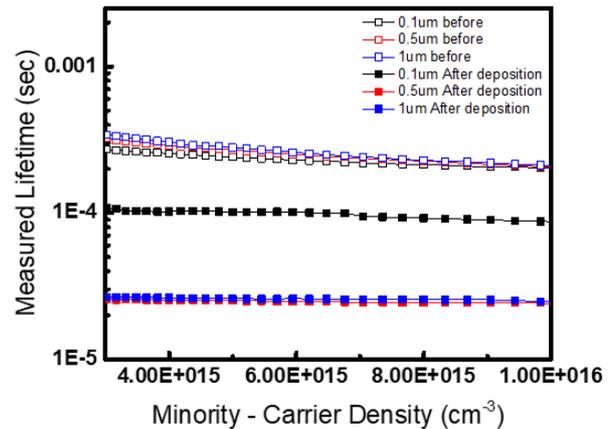


Fig. 5. Effective lifetime with before and after deposition of metal according to metal thickness (100 nm, 500 nm, 1000 nm)

3. 결과 및 분석

3.1 E-beam radiation의 영향성

3.1.1 전극 증착두께에 따른 패시베이션 특성 변화

E-beam evaporation 증착 시 radiation 노출 시간이 패시베이션 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두께별로(100 nm, 500 nm, 1000 nm) 전극을 증착을 하였다. 이때 전극은 Fig. 3의 (a)와 같이 패턴형성 및 개방이 진행 되지 않은 패시베이션층 위 전체 면적에 걸쳐 증착을 진행하였다.

Fig. 5에서 500 nm 증착 시 100 nm 대비 lifetime의 감소폭이

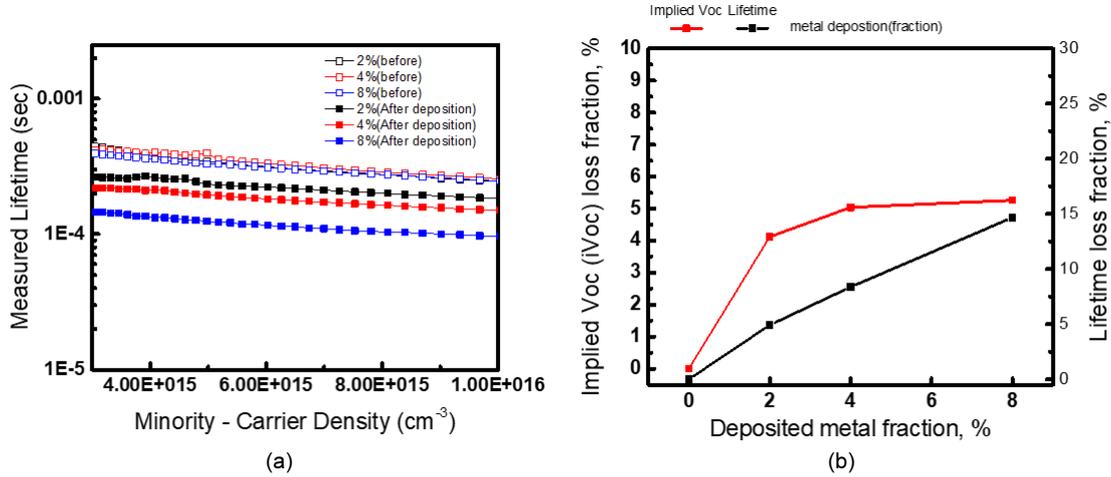


Fig. 6. (a) Effective lifetime with before and after metal deposition according to metal fraction (2%, 4%, 8%) (b) A graph: Implied V_{oc} & lifetime loss fraction of metal fraction

크게 나타났고, 이후 1000 nm 증착 시 감소율이 유사하였다. 이를 통해 e-beam evaporation 증착법을 이용한 전극 증착 시 e-beam radiation 노출 시간에 따라 패시베이션 특성 저하가 큰 영향을 받으며, 일정 노출 이후 저하율이 포화됨을 확인하였다. 이러한 lifetime 특성 저하의 경우 O'Sullivan et al. (2014)²에서 패시베이션 전체 면적에 전극을 증착한 뒤 전·후 비교를 통해 패시베이션 특성이 저하되는 결과를 photoluminescence 결과 이미지를 통해서도 확인이 가능하다.

3.1.2 전극 증착 면적에 따른 패턴 면적 비율에 따른 패시베이션 특성 변화

일반적인 실리콘 태양전지의 경우 광 조사 시 캐리어가 이동하게 되는 핑거라인과 캐리어를 수집하는 역할의 버스바를 가지는 전극패턴을 가진다. 따라서, 전극 패턴 면적 비율에 따라 실제 셀 공정에서 발생 할 수 있는 e-beam radiation에 의한 영향성을 확인하는 것이 필요하다. 이러한 영향성을 단계별로 확인하기 위해 패시베이션 영역에 포토레지스트를 이용하여 패터닝을 한 후 전극을 1000 nm를 증착 한 뒤 다시 전극을 제거하여 lifetime을 측정하였다. Fig. 6의 (a) 를 통해 패시베이션 영역에 증착되는 전극의 면적 비율이 증가함에 따라 lifetime이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이때 같이 radiation에 노출 되는 포토레지스트 아래의 패시베이션 영역에서는 저하 현상이 일어나지 않고 radiation으로부터 패시베이션 영역을 보호해주는 역할을 하기 때문에 패턴 면적 비율이 증가함에 따라 저하현상이 증가하는 것으로 볼 수 있다. radiation으로부터 패시베이션 영역을 포토레지스트를 이용한 보호 방법은 Kopp et al. (1991)⁵ 에서도 제시 하고 있다. 이러한 전극 패턴 면적 비율에 따라 e-beam radiation에 의한 영향성을 implied V_{oc} 와 lifetime 각각의 loss fraction (%)을 계산 해 보았을 때 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

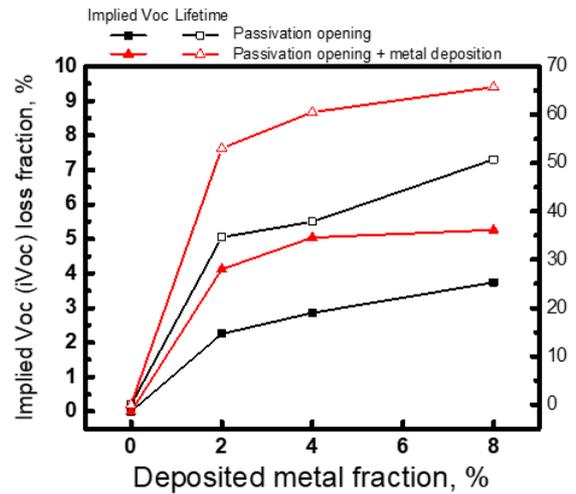


Fig. 7. A graph: Implied V_{oc} & lifetime loss fraction of passivation opening & passivation opening + metal deposition

$$Loss\ fraction(\%) = \frac{\text{변화량(초기값 - 나중값)}}{\text{초기값}} \times 100$$

3.1.3 패턴 면적 비율 패시베이션 영역 개방 + 개방 영역 전극 증착 시 영향성

최종적으로 셀 공정에서 e-beam evaporation 공정을 이용한 전극형성 방법에서는 패시베이션 영역을 개방한 뒤에 개방영역에 전극 증착이 필요하다. 그리하여 Fig. 3의 (b) 패턴 면적 비율 (2%, 4%, 8%)에 따른 패시베이션 영역에 전극 증착과 Fig. 3의 (c) 패턴 면적 비율별 패시베이션 영역 개방의 결합 형태로 실질적으로 셀 공정에 적용이 되었을 때 어떠한 영향을 미치는 지를 Fig.3의 (d)를 통해 확인을 하였다. 그 결과를 Fig. 7을 통해 확인을 할 수 있다. 패시베이션 영역의 개방만 진행을 했을 경우 iV_{oc} 의 초기값 대비 loss fraction이 (2.25% / 2.86% / 3.74%)로 증가를 확인 하였다. 이는 실리콘 표면 패시베이션 면적의 감소에서

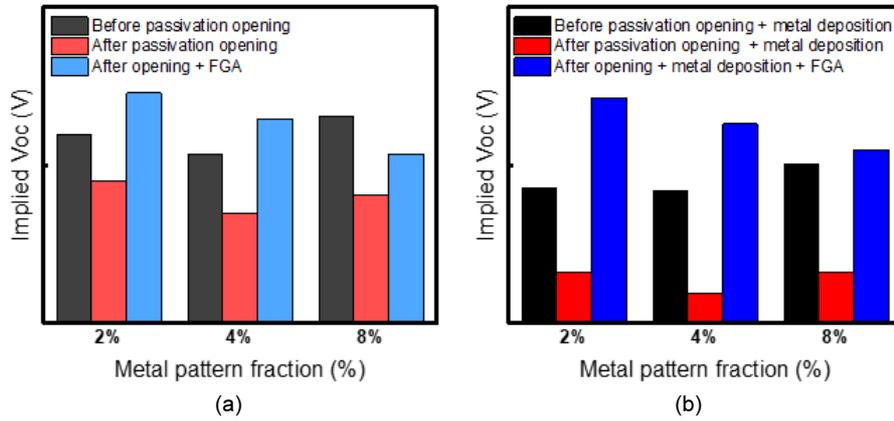


Fig. 8. Implied V_{oc} variation with (a) passivation opening (b) passivation opening + metal deposition

Table 1. A table: Implied V_{oc} variation of passivation opening & passivation opening + metal deposition

Passivation opening	before (mV)	After passivation opening (mV)	FGA (mV)	Passivation opening + metal deposition	before (mV)	After passivation opening + metal deposition (mV)	FGA (mV)
2%	659.8	644.9	672.8	2%	642.8	616.3	671.2
4%	653.5	634.8	664.7	4%	641.8	609.4	663
8%	665.6	640.7	653.3	8%	650.1	615.9	654.7

오는 iV_{oc} 저하로 볼 수 있다. 이러한 패시베이션 영역이 개방된 형태의 구조에서 e-beam evaporation 전극 증착 공정을 추가한 실험군의 경우 iV_{oc} 의 loss fraction이 (4.12% / 5.04% / 5.26%)로 lifetime의 저하현상이 추가로 발생 한 것을 확인 할 수 있다. 자세한 결과는 Table 1을 통해 확인이 가능하며 이는 e-beam evaporation 공정을 통한 태양전지의 전극 공정 진행 시 발생하는 radiation이 전극이 증착되는 에미터 영역 계면에서의 표면 재결합이 증가하게 되는 원인을 제공 하여 태양전지 효율에 영향을 미치는 것으로 예상 할 수 있다.

3.2 E-beam radiation damage 회복

앞의 실험들의 결과로 e-beam evaporation을 이용한 전극 증착 시 증착영역의 계면 특성이 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 전극과 실리콘 사이의 계면이 e-beam evaporation 공정 중 받게 되는 radiation damage를 회복하기 위해서는 forming gas를 태양전지에 적용하여 lifetime 회복 공정이 가능 하다. $N_2:H_2$ (9:1) 혼합 가스를 통해 rapid thermal anneal (RTA)시스템에서 열처리(400°C / 30분)를 진행하여 전극 증착 전과 후 그리고 forming gas annealing을 했을 때 어떠한 변화가 일어나는지에 대해 분석을 진행 하였다.

Fig. 8의 경우 Fig. 3의 (c)전면 전극의 패시베이션 영역을 개방한 것과 (d) 개방된 영역에 전극을 1000 nm 증착 한 후의 전극을 제거 한 두 군에 대한 forming gas annealing을 이용하여 열처리(400°C/30분)를 진행 하면 태양전지의 lifetime이 원상태로 회복 되는 것을 Fig. 8에서 확인 할 수 있다. 이 과정에서는

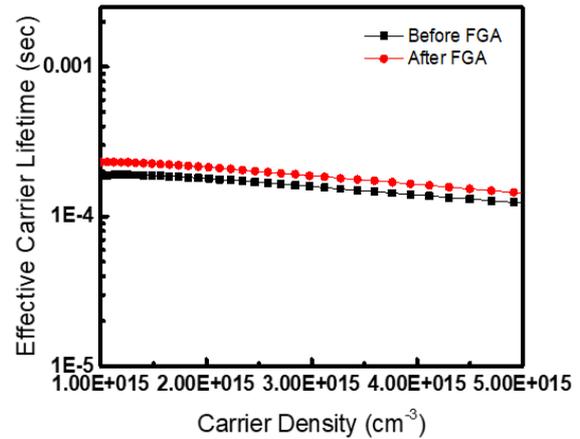


Fig. 9. Effective carrier lifetime with before and after forming gas annealing in the cell structure

O’Sullivan et al. (2014)²⁾에서 발표한 수소 분자가 열에너지의 도움으로 분해가 되어 수소 원자가 Si-SiO₂ 계면으로 확산이 되는 효과를 통해 Si-SiO₂ 계면에 존재하는 결함들이 수소 원자에 의해 계면 준위 밀도가 저하 되는 것을 확인 할 수 있다. 결과적으로 전극이 증착되는 에미터 영역의 Si 계면영역의 lifetime 회복 이외에도 패시베이션 영역인 SiN_x 에서도 수소에 의한 패시베이션 효과로 캐리어의 재결합율을 줄여 lifetime이 초기값보다 높은 수준으로 회복되는 것을 확인 할 수 있다.

3.3 셀 구조에서의 damage 회복 효과

Fig. 9에서는 포토리소그래피를 이용하여 태양전지의 전극

패턴 형성 후 e-beam evaporation 증착법을 이용하여 전극을 증착하여 태양전지 셀을 만들었을 때 $Suns-V_{oc}$ 측정을 통한 carrier density에 따른 lifetime 결과이다. forming gas annealing 공정을 거치고 난 뒤의 lifetime이 forming gas annealing을 거치고 전 lifetime에 비해 개선되는 것을 확인 할 수 있다. 전극이 있는 셀에서도 적용되는 것을 확인 할 수 있었고, forming gas annealing의 결과로 e-beam evaporation 증착법에서 발생하는 radiation damage를 회복을 확인 하였다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 e-beam evaporation 증착법을 이용한 전극 공정 시 발생 할 수 있다고 제시한 radiation에 의한 damage를 n-type 결정질 실리콘 태양전지 패시베이션 영역(Al_2O_3/SiN_x)에 전극의 증착 두께 별(100 nm, 500 nm, 1000 nm) & 패턴 면적 비율 별(2%, 4%, 8%)로 공정을 진행을 하여 radiation damage를 확인을 하였다. 여기에 전극 패턴 면적 비율별로 패시베이션 개방 한 영역에 전극 증착을 진행 하여 패시베이션 영역 개방에 의한 lifetime의 감소와 radiation에 의한 damage를 각각 분리 및 결합 하여 분석 하였다.

그리고 n-type 고효율 태양전지 셀 구조를 만들기 위한 e-beam evaporation을 이용한 전극 공정 시 radiation 직접적으로 노출되어 Si 계면에서 발생하는 damage는 forming gas annealing을 이용한 열처리로 lifetime이 회복 되는 것을 확인 하였다.

후 기

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (20153010012100).

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (20173010012970).

References

1. ITRPV Ninth Edition 2018 Including Maturity Report, International Technology Roadmap for Photovoltaics, 2018.
2. B. J. O'Sullivan, T. Bearda, S. Nadupalli, R. Labie, K. Baert, I. Gordon and J. Poortmans, "Process-Induced Degradation of SiO_2 and a-Si: H passivation Layers for Photovoltaic Applications," IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 4, No. 5, pp. 1197-1203, 2014.
3. B. L. Sopori, X. Deng, J. P. Benner, A. Rohatgi and P. Sana, "Hydrogen in silicon: current understanding of diffusion and passivation mechanisms," Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC), Waikoloa, HI, Vol. 2, pp. 1615-1620, 1994.
4. A. W. Blakers, M. A. Green and T. Szpitalak, "Surface damage caused by electron-beam metallization of high open-circuit voltage solar cells," IEEE Electron Device Letters, Vol. 5, No. 7, pp. 246-247, 1984.
5. J. Kopp, W. Warta, A. Aberle, S. Glunz and J. Knobloch, "Impact of metallization techniques on 20% efficient silicon solar cells," The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1991, Las Vegas, NV, USA, Vol. 1, pp. 278-283, 1991.