

고효율, 저가화 실리콘태양전지를 위한 Ni/Cu/Ag 금속전극의 특성 연구

이지훈*, 조경연**, 이수홍***

*세종대학교 전략에너지연구소(jhl@sju.ac.kr), **세종대학교 전략에너지연구소(kycho@sju.ac.kr),
***세종대학교 전략에너지연구소(shl@sejong.ac.kr)

Investigation of the Ni/Cu metallization for high-efficiency, low cost crystlline silicon solar cells

Ji-Hun Lee*, Kyeng-yeon Cho**, Soo-hong Lee***

*Strategic Energy Research Institute, Sejong University (jhl@sju.ac.kr),
**Strategic Energy Research Institute, Sejong University (kycho@sju.ac.kr),
***Strategic Energy Research Institute, Sejong University(shl@sejong.ac.kr)

Abstract

Crystlline silicon solar cells markets are increasing at rapid pace. now, crystlline silicon solar cells markets screen-printing solar cell is occupying. screen-printing solar cells manufacturing process are very quick, there is a strong point which is a low cost. but silicon and metal contact, uses Ag & Al pates. because of, high contact resistance, high series resistance and sintering inside process the electric conductivity decreases with 1/3. and In pastes ingredients uses Ag where 80~90% is metal of high cost. because of low cost solar cells descriptions is difficult. therefore BCSC(Buried Contact Solar Cell) is developed. and uses light-induced plating, In-line galvanization developed equipments. Ni/Cu matel contact solar cells researches. in Germany Fraunhofer ISE.

In order to manufacture high-efficiency solar cells, metal selections are important. metal materials get in metal resistance does small, to be electric conductivity does highly. efficiency must raise an increase with rise of the curve factor where the contact resistance of the silicon substrate and is caused by few with decrement of series resistance. Ni metal materials the price is cheap, Ti comes similar resistance. Cu and Ag has the electric conductivity which is similar. and Cu price is cheap.

In this paper, Ni/Cu/Ag metal contact cell with screen printing manufactured, silicon metal contact comparison and analysis.

Keywords : low-cost & high efficiency silicon solar cell (저가격 & 고효율 실리콘 태양전지), Ni/Cu/Ag metal contact (Ni/Cu/Ag 금속전극), contact resistance (접촉저항), series resistance (직렬저항), Fill Factor (곡선인자)

기 호 설 명

Cz	: Czochralski
RTP	: Rapid Thermal Process
FF	: Fill Factor

1. 서 론

태양전지의 전 세계 시장이 2008년 7.1GW에서 2009년 14.7GW 예상되는 가운데 2배 이상 폭발적으로 성장 하고 있다. 2009년 총 생산량으로 예상되는 14.7GW 중 12.9GW가 결정질 실리콘 태양전지의 생산량으로 85% 이상 차지하고 있다.¹⁾

현재 결정질 실리콘 태양전지의 대부분은 screen printing 태양전지로 산업화 되어 판매 되고 있다. screen printing 태양전지는 제조공정이 빠르고, 다른 결정질 실리콘 태양전지보다 제조단가 적다는 장점이 있지만, 금속전극으로 사용되는 Ag 및 Al을 paste로 사용하기 때문에 실리콘과 금속전극 사이에 높은 접촉 저항과 aspect ratio 낮아 shading loss가 크고 sintering시 순수한 Ag가 아닌 glass frit 성분을 포함 하고 있어 전기 전도도가 1/3로 저하되어 고효율화의 한계가 있다. 또한 screen printing 태양전지의 금속전극을 형성하기 위해 Ag pates를 사용 하지만 pates 성분 중 약 80~90%이상의 고가의 금속인 Ag를 사용하고 있기 때문에 저가화에도 적합하다고 볼 수 없다.²⁾

이러한 단점을 보완하여 BCSC(Buried Contact Solar Cell)가 개발 되어 무전해 도금(electroless plating)으로 함몰 Ni/Cu 전극을 적용하여 그 성능을 입증하였고³⁾ 독일 Fraunhofer ISE에서는 빛의 이용한 전해도

금(light-induced plating)을 이용하여 in-line 장비를 개발 하였으며, plating 및 Ni/Cu 태양전지의 관한 활발한 연구가 진행 중에 있다.⁴⁾⁵⁾

실리콘계 태양전지의 금속전극에 관한 효율 감소의 요인으로는 저항성분에 관한 손실, 재결합손실, 광학적 손실을 들 수 있다. 광학적 손실의 장애요소는 표면전극, 표면반사, 투과 또는 열 손실이며 반사방지막 및 texturing, 후면 전극 일체화 구조로 감소시킬 수 있다. 재결합손실은 전위차에 의한 손실, P-N접합의 관한 재결합손실, 표면 및 벌크 재결합에 의한 손실 등으로 나눌 수 있다. 재결합손실은 결합이 많은 재료 에서 순물을 석출하거나, 결합을 passivation하는 방법으로 감소시킬 수 있다. 마지막으로 저항성분의 관한손실은 doping의 관한 면저항, 실리콘의 비저항, 경계면의 누설 전류, 금속전극 및 접촉저항과 관련된 직렬저항의 관한 손실 등으로 들 수 있다. doping의 관한 흐름 및 실리콘 비저항은 면저항의 농도제어 및 실리콘 기판의 선택으로 감소시키는 방법을 사용한다. 태양전지의 금속전극은 표면금속전극의 빛 반사 및 직렬저항 많은 영향을 주기 때문에 금속전극의 선택하여야 하고, 전류를 잘 수집하기 위해 실리콘 기판과 금속전극간의 흐름을 방해 받지 않아 하고 금속전극은 전기전도도가 좋아 금속전극의 자체 저항을 최소화 하여야 하기 때문에 금속전극의 선택이 중요하다고 할 수 있다.⁶⁾⁷⁾

본 논문에서는 고효율, 저가화에 실리콘 태양전지에 적합한 Ni/Cu/Ag 금속전극이 적용하여 태양전지를 제조하고 screen printing 태양전지와 비교해 보기로 한다.

1) Photon consulting, 2008

2) Martin A. Green, "SILICON SOLAR CELLS Advanced Principles & Practice", 1995

3) I.S.Moon, D.S.Kim, E.J.Lee, S.H.Lee, "New method for patterning front and rear contacts of high-efficiency solar cells with mechanical scribe", 17th European PVSEC, 2001.

4) Fraunhofer ISE Annual Report 2007.

5) S. W. Glunz, A. Mette, M. Alem, "New concepts the front side metallization of silicon solar cells" 21st European photovoltaic solar energy conference and exhibition 4. - 8. September 2006

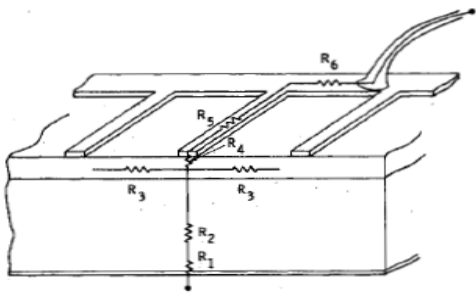
6) 이준신, 김경혜 공저 "태양전지 공학", 2007

7) 조은철, 김동섭, 민요셉, 조영현, A.U. Ebong, 이수홍 "실리콘 태양전지의 금속전극 특성", solar energy Vol. 17, No. 1, 1997

2. 금속전극의 관한 고찰

2.1 직렬저항과 접촉저항

태양전지의 직렬저항은 전류의 흐름에 따라 많은 영향을 받게 된다. 본 논문에서는 Ni/Cu/Ag 금속전극과 screen printing의 전면 Ag전극을 비교하기 위해 후면은 Al pastes를 이용하여 후면전극을 형성하여 비교하기로 하였다. 직렬저항은 그림 1)과 같다고 할 수 있다.



- R₁ : 후면 접촉저항 R₂ : 기판 자체 저항
- R₃ : 전류의 따른 emitter흐름에 따른 저항
- R₄ : 실리콘과 금속전극의 저항
- R_{5,6} : 금속전극의 자체 저항

그림1)태양전지의 직렬저항의 요소

직렬저항은 전류의 흐름에 따른 그림1)의 모든 저항 성분의 합이다. 전면 금속전극에 대한 직렬저항 요소는 R₄와 R_{5,6}으로 들 수 있다. R₄는 실리콘과 금속전극의 일함수와 emitter의 doping농도에 따라서 결정된다. 또한 R_{5,6} 금속물질의 자체 저항으로 금속전극의 선택에 따라 결정된다.⁸⁾

2.2 직렬저항이 변환효율(Eff)에 미치는 영향

태양전지의 I-V특성은 크게 2가지로 나뉜다. 한 가지는 태양광이 조사되지 않았을 때, 즉 dark 상태 이고, 또 한 가지는 태양광이 조사 되었을때, 광상태일 때 이다. 광상태일 때, I-V특성을 나타내

8) Dieter k. schroder, senior member "Solar cell contact resistance-A review", IEEE transactions on electron devices, Vol. ED-31, No. 5, May 1984

는 식은 다음과 같다.

$$J = J_0(e^{q(V-JR/nkT)} - 1) - J_L$$

J₀는 포화 전류를 말하고, n은 다이오드 상수, J_L은 생성된 전류밀도를 의미 한다. 위의 식으로부터 직렬저항이 증가함에 따라 단락전류밀도가 감소하고 전류밀도가 감소함에 따라 곡선 인자(FF : fill factor) 또한 감소하게 된다.

즉 직렬저항이 R이 증가할수록 곡선인자가 감소하게 된다.

$$FF[\%] = V_m \cdot V_m / J_{sc} \cdot V_{oc}$$

또한 곡선인자의 감소의 따라 아래식과 같이 변환효율(Eff)역시 감소하게 된다.

$$Eff[\%] = V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF / P_{input}$$

아래 그림2) 직렬저항에 따른 I-V특성 그래프를 보면 직렬저항에 따른 변환효율의 감소를 쉽게 알 수 있다.

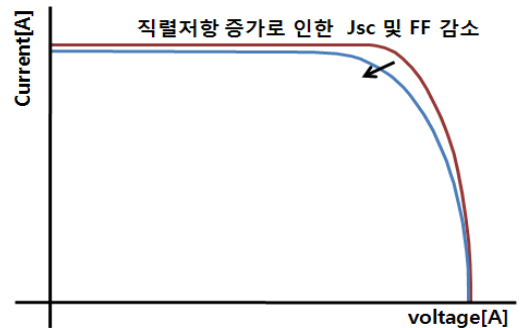


그림2)직렬저항이 I-V특성 곡선에 미치는 영향

이와 같이 직렬저항은 변환효율에 대해서 많은 영향을 미치며, 그의 따른 금속 내의 저항이 적으므로 전기전도도가 높은 금속물질의 선택이 중요하다고 할 수 있다.⁹⁾

2.3 Screen printing 태양전지의 Ag contact

Screen printing 기법을 이용한 태양전지는 상업화에 성공한 태양전지이다. 하지만 paste를 사용함

9) M. Wolf, "Metallization for large area solar cells", 15th IEEE photovoltaic specialists conference, P. 506, 1981.

으로서 많은 저항성분의 포함하고 있기 때문에 고효율화의 적합하지는 않다. Ag는 실리콘과의 ohmic contact이 어렵고 silicade 형성이 되기 않기 때문에 Ag paste가 요구 된다. Ag paste는 물질내에 유기물 및 glass frit을 약 10~20%이하로 포함하고 있기 때문에 비저항이 크고 sintering 후 전기전도도가 1/3으로 저하 된다. 또한 screen mask로 전극을 형성하여 낮은 aspect ratio를 갖기 때문에 전류의 흐름 및 태양광이 조사 되는 면적이 작다.¹⁰⁾ 전면 전극 금속물질인 Ag는 현물시세는 약 476.5\$/kg로 본 논문의 main전극인 Cu가약 3.9\$/kg정도로 약 120배정도 고가이다.¹¹⁾

2.4 Ni/Cu/Ag contact

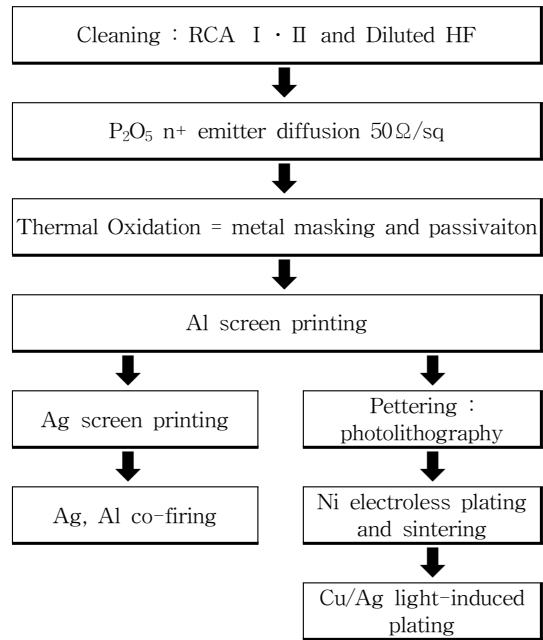
Ni은 Cu가 실리콘과의 접촉을 막아주는 diffusion barrier로 사용되는 것뿐만 아니라 silicide(NiSi)로 형성하여 실리콘 기판과의 기계적 및 전기적 특성을 향상 시킨다. 또한 Ni은 400°C이하의 낮은 열처리 온도와 실리콘 소모가 낮고, 고효율 실리콘 태양전지에 적용되는 TiSi₂(13~16 μΩ·cm)와 NiSi(14 μΩ·cm)으로 유사 하여 낮은 비저항을 갖는 것이 특징이다. 또한 Cu의 경우 전기 전도도가 0.596×10⁶ /Ω·cm으로 Ag 0.63×10⁶ /Ω·cm 와 유사 하다.¹²⁾¹³⁾ 또한 Cu의 경우 Ag 보다 120배 이상 저렴하기 때문에 원재료 가격 절감으로 인해 저가화, 고효율 태양전지의 적합한 금속전극으로 대체 될 수 있다. 하지만 Cu는 대기 중에 오래 노출 될 경우 산화가 일어나는 단점을 가지고 있는데, 이런 단점을 보완하기 위해 Ag를 아주

얇게 증착하여 전극 passivation을 시켜 주는 것이 좋다.

3. 실험

본 실험은 boron이 doping 된 p-type, 비저항이 04~0.9Ωcm이며 두께가 500~550 μm이며 크기가 2.3×2.3cm Cz wafer를 이용하여 screen printing cell과 Ni/Cu/Ag cell를 제조 하였다. 그에 따른 공정은 그림3)과 같이 진행 하였다.

그림 3. flow chart



3.1 Screen printing 및 co-firing

Screen printing 공정은 표1. 과 같은 최적화된 공정으로 진행하였다. 후 dry 공정은 hot plate에서 275°C에서 약 1분간 진행 하였으며 열처리는 annealing furnace를 이용하여 850°C에서 1분간 co-firing하였다.

10) S. H. Lee, "Silicon solar cells", polymer science and technology Vol .17, No. 4, August 2006

11) LME 현물 시세, LBMA 귀금속

12) V.Radtke, J.Bartsch, S.Greil, C.Schetter, R.Bergander, W.W.Glunz, "Understanding the electrochemical mechanisms of light induced plating by means of voltammetric techniques", 23rd European PVSEC, 2008

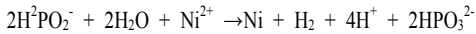
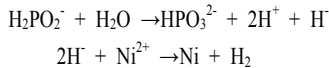
13) E. G. Colgan, M. MAenpaa, M. Finetti and MA. Nicolet, "Electrical characteristics of thin Ni₂Si, NiSi and NiSi₂ layers grown on silicon", J.Electron. Mater. 12 (1983) 413

	Ag front contact	Al back contact
pastes model	ferro ns 33-501	ferro al 53-120
squeeze shore	60(yellow)	
mask to squeeze	16.0mm	
mask to substrate	2.0mm	
paste viscosity	165-190 (Pa.s) ¹	20-45 (Pa.s) ¹
printer speed	50mm/sec	
mask mesh	400mesh	200mesh
printed thickness	60μm	77μm
mesh type	2 dimensional mesh	

표1) screen printing 공정 조건

3.2 Electroless Ni plating & sintering

Electroless Ni plating은 Ni²⁺와 H₂PO₂⁻ ion의 산화-환원 반응을 이용 한 것이다. 그의 따른 화학 반응은 다음과 2단계로 이루어진다.

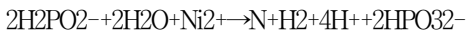


electroless Ni plating 형성과정은 4가지 단계를 거친다.

(1)실리콘 표면에 Ni²⁺와 H₂PO₂⁻ ion 등의 반응물 질 확산

(2)실리콘 표면에 반응 물질 흡착

(3)표면에서 화학적 반응



(4)표면으로부터 반응물질(HPO₃²⁻, H₂, H⁺) 탈착

(5)반응물질들이 표면으로부터 떨어져 확산

이와 같은 반응성 갖는 수용액에서 electroless Ni plating으로 Ni을 약 1~2μm 두께로 형성하기 위하여 85℃에서 10분간 수용액에서 형성 시켰으며, 수용액의 ph 8.5 이상 8.7 이하로 ammonia solution 이용 하였다. 또한 Ni을 sintering 하여

silicade를 형성 하였다. Ni은 sintering중 산화막이 형성되기 쉬운데 산화막이 형성 되지 않도록 온도에 민감하여야 한다. 또한 산화막은 Cu plating시 Cu의 증착을 방해하는 요소 중 하나이다.

본 실험에서는 RTP 를 이용하여 385℃, 20 min 간 sintering 하였다.

3.2 Cu/Ag light-induced plating

Cu금속전극은 Ni/Cu/Ag전극의 main전극으로 light-induced plating을 이용하여 증착한다. 도금 용액으로 CuSO₄·5H₂O 와 H₂SO₄를 혼합하여 사용하여 전류밀도를 100mA에서 10min동안 증착하였다. Ag는 Cu금속전극의 산화를 방지하기 위한 passivation전극으로 활용한다. Ag금속전극 역시 light-induced plating를 이용하여 약 1μm증착하였다.

4. 결과 및 고찰

전면 금속전극의 동일한 평가를 위해 실리콘 4inch wafer를 그림3)과 같이 후면을 Al pastes 로 전극을 형성 후 2.3×2.3cm로 cutting 하여 사용 하였으며, 또한 최대한 동일한 표면의 빛 조사를 위해 texturing은 생략하였다. screen printing cell은 Ag 전면 전극 형성 co-firing 하였고 Ni/Cu/Ag cell은 plating으로 각각의 금속전극을 형성 하였다. 금속전극 형성을 제외 하면 그 외의 공정 조건 들은 모두 동일하다. 그에 따른 변환효율 및 parameter는 표2)와 같다. screen-printing cell은 전면 금속전극인 Ag는 직렬저항이 높고 단락전류 밀도가 낮아 곡선인자의 영향을 미치고 그의 따라서 변환효율이 낮아지게 된다. 그의 반해 Ni/Cu/Ag cell은 직렬저항이 작고 단락전류밀도가 높음으로 곡선인자(FF)가 높아 변환효율의 상승하게 되었다.

Cell type	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	Rs (Ω)	Eff (%)
Screen printing	33.96	610	62.23	0.800	12.89
Ni/Cu/Ag contact	37.73	600	62.88	0.656	14.23

표2) screen printing cell 과 Ni/Cu/Ag contact cell의 cell efficiency 및 parameter

5. 결론

고효율 태양전지를 제조하기 위해서는 금속전극의 선택이 중요한 요소이다. 금속전극은 금속물질의 자체적인 저항 낮아 전기 전도도가 높아야 생성된 전류가 손실 없이 흐를 수 있어야 하고, 실리콘 기판과의 접촉저항이 적어야 직렬저항의 감소로 인한 곡선인자의 상승으로 변환효율을 증가를 높여야 한다. 또한 금속전극의 가격의 저렴해야 양산화에도 적합하다고 볼 수 있다.

Ni 금속물질은 가격이 저렴하고, 고효율 태양전지 금속전극인 Ti와 비저항이 비슷하며, main전극인 Cu의 경우 Ag와 유사한 전기전도를 갖으며, 가격 역시 Ag 매우 저렴하기 때문에 금속전극의 저가화 에도 적합하다고 할 수 있다.

본 논문에서는 Ni/Cu/Ag 금속전극이 적용된 cell 과 screen printing cell을 동시의 제조 하였다. Ni/Cu/Ag 금속전극은 자체저항이 적어 접촉저항 및 비저항이 작아 Ag paste보다 변환 효율이 높으며, 가격적인 측면에서도 우수하기 때문에 차후 고효율 및 저가화 태양전지의 금속전극으로 적합하다고 생각 된다.

후 기

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. Photon consulting, 2008
2. Martin A. Green, "SILICON SOLAR CELLS Advanced Principles & Practice", 1995
3. I.S.Moon, D.S.Kim, E.J.Lee, S.H.Lee, "New method for patterning front and rear contacts of high-efficiency solar cells with mechanical scriber", 17th European PVSEC, 2001
4. Fraunhofer ISE Annual Report 2007.
5. S. W. Glunz, A. Mette, M. Alem, "New concepts the front side metallization of silicon solar cells" 21st European photovoltaic solar energy conference and exhibition 4. - 8. September 2006
6. 이준신, 김경해 공저 "태양전지 공학", 2007
7. 조은철, 김동섭, 민요셉, 조영현, A.U. Ebong, 이수홍 "실리콘 태양전지의 금속전극 특성", solar energy Vol. 17, No. 1, 1997
8. Dieter k. schroder, senior member "Solar cell contact resistance-A review", IEEE transactions on electron dvices, Vol. ED-31, No. 5, May 1984
9. M. Wolf, "Metallization for large area solar cells", 15th IEEE photovoltaic specialists conference, P. 506, 1981.
10. S. H. Lee, "Silicon solar cells", polymer science and technology Vol .17, No. 4, August 2006
11. LME 현물 시세, LBMA 귀금속
12. E. G. Colgan, M. MAenpaa, M. Finetti and MA. Nicolet, "Electrical characteristics of thin Ni₂Si, NiSi and NiSi₂ layers grown on silicon", J.Electron. Mater. 12 (1983) 413
13. V.Radtke, J.Bartsch, S.Greil, C.Schetter, R.Bergander, W.W.Glunz, "Understanding the electrochemical mechanisms of light induced plating by means of voltammetric techniques", 23rd European PVSEC, 2008