

태양전지 2 단계 전극형성 공정을 위한 마스크 패터닝 공정 및 효율에 대한 영향성 연구[§]

이 창 준* · 신 동 윤*[†]

* 부경대학교 인쇄정보공학과 인쇄전자실험실

Mask Patterning for Two-Step Metallization Processes of a Solar Cell and Its Impact on Solar Cell Efficiency

Chang-Joon Lee* and Dong-Youn Shin*[†]

* Dept. of Graphic Arts Information Engineering, Pukyong Nat'l Univ.

(Received June 8, 2012 ; Revised August 28, 2012 ; Accepted August 29, 2012)

Key Words: Solar Cell(태양전지), Two Step Metallization(2 단계 전극형성 공정), Laser Ablation(레이저 제거)

초록: 마스크를 이용하여 니켈 시드층의 형성 후 실버 도금을 통해 태양전지 상부전극을 형성하는 2 단계 전극형성 공정이 태양전지의 고효율화 방안으로 제안되었다. 본 연구에서는, 자외선 경화형 혹은 상변화 잉크를 고비용의 인쇄공정을 통해 마스크를 형성하는 방법을 대신하여, 코팅과 레이저의 복합공정을 통해 마스크를 형성하는 방법에 대해 제안하도록 한다. 마스크를 형성하는 물질로서 저비용의 저융점 왁스 혹은 플루오르카본 용액을 태양전지 웨이퍼 상에 코팅 후 레이저로 선택적으로 제거하여 전극 패터닝을 형성하였으며, 플루오르카본 용액 코팅이 왁스 코팅보다 패터닝 균일도 측면에서 우수할 뿐만 아니라 통계적으로 0.16% 태양전지 효율증대를 유발한다는 점이 발견되었다.

Abstract: Two-step metallization processes have been proposed to achieve high-efficiency silicon solar cells, where the front-side grids are formed by silver plating after the formation of a nickel seed layer with a mask. Because the conventional mask patterning process is performed by an expensive selective printing method using either UV resist or phase change ink, however, the combination of a simple coating and laser-selective ablation processes is proposed in this study as an alternative means. As a masking material, the solar cell wafer was coated with either inexpensive wax having a low melting temperature or a fluorocarbon solution, and then, an electrode image was patterned by selectively removing the masking material using the laser. It was found that the fluorocarbon coating was not only superior to the wax coating in terms of pattern uniformity but it also increased the efficiency of the solar cell by 0.16%, as confirmed by statistical f and t tests.

1. 서 론

현재 벌크 실리콘 태양전지 개발의 주요 이슈는 에너지 변환의 고효율화뿐만 아니라 생산원가 절감을 위한 공정의 단순화 및 소재비용 절감 노력으로 요약할 수 있다.

에너지 변환의 고효율화를 위해서 전자와 정공의 재결합에 따른 효율 손실을 최소화하기 위해

기존의 80 Ω/□보다 높은 100 Ω/□ 정도로 이미터층의 도핑 정도를 낮추는 동시에, 태양전지 상부 금속전극으로의 전자 추출효율을 높이기 위해 금속전극 하부에만 선택적으로 도핑 정도를 높이는 선택적 이미터층 도핑 기술(selective emitter)에 대한 연구개발이 진행되어 왔으며,⁽¹⁾ 소재비용의 절감을 위해 현재 180 μm 인 벌크 실리콘 웨이퍼의 두께를 100 μm 까지 박형화함으로써 태양전지의 생산 단가를 낮추기 위한 연구개발이 진행되고 있다.⁽²⁾

그러나, 이미터층 도핑 정도의 감소는 800 °C 가 넘는 기존 소성 공정에서 도펀트의 열확산에 따른 효율저하뿐만 아니라 글라스 프린트에 의한 과도한 식각에 의한 효율저하를 야기할 수 있다. 따라서, 최대 소성온도를 태양전지 하부의 후면전계(back

[§] 이 논문은 2012년도 대한기계학회 마이크로/나노공학 부문 춘계학술대회(2012. 5. 17.-18., KIMM) 발표논문임

[†] Corresponding Author, dongyoun.shin@gmail.com

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

surface field) 형성을 위한 온도보다는 충분히 높지만, 현재의 최대 소성온도보다 낮추기 위해 실리콘 질화물(SiN_x)로 구성된 반사방지막을 레이저를 이용하여 제거하는 공정이 개발되었다.^(3,4)

레이저 공정의 적용은 반사방지막의 제거뿐만 아니라 선택적 이미터층 형성과 함몰전극(buried contact) 태양전지의 제조공정에도 동시에 적용될 수 있기 때문에 차세대 태양전지 제조공정에 적용될 가능성이 높다.^(5,6)

이와 같이 레이저를 이용하여 반사방지막이 제거되어 노출된 이미터층 영역에 무전해 도금으로 니켈 시드층을 형성한 후 실버 도금으로 후막전극을 전착함으로써 20% 이상의 에너지 변환효율을 달성할 수 있는 2 단계 전극형성 공정이 태양전지의 고효율화를 위한 새로운 제조공정으로 제안되고 있다.⁽⁷⁾

그러나, Fig. 1에 보인 바와 같이 도금을 수행할 때 반사방지막의 결함 부위에도 실버가 도금되는 배경도금(background plating)현상이 발생하기 때문에,⁽⁸⁾ 반사방지막 상부에 불필요한 실버 도금을 방지하기 위한 도금방지막(plating resist)이 레이저 공정 이전에 형성되어야 한다.

기존의 도금방지막의 형성은 포토리소그래피를 이용한 반도체 공정을 이용하거나, 혹은 자외선 경화 혹은 상변화 잉크를 잉크젯 프린팅을 이용하여 형성하였다.⁽⁸⁾ 잉크젯 프린팅의 경우 반도체 공정보다는 획기적으로 공정이 단순화되지만, 이미터층이 노출 될 50 μm 이하 선평의 영역만을 제외한 곳에만 도금방지막을 도포하는 공정에 대한 신뢰성이 아직 검증되지 않았으며, 반사방지막의

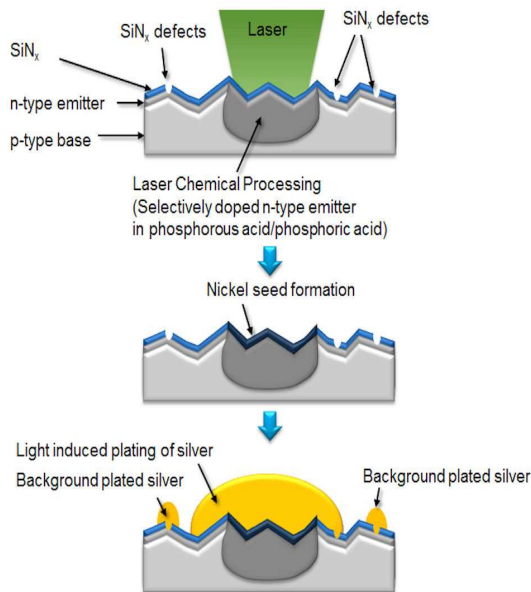


Fig. 1 Schematic illustration of the formation of background plated silver spots

제거를 위해서는 추가적인 식각 공정이 요구되는 문제점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 2 단계 전극형성 공정을 위한 이미터층 노출 공정으로써, 실리콘 웨이퍼 상부에 도금방지막으로서의 마스크 소재를 전면 도포한 후 레이저를 이용하여 마스크 소재와 반사방지막을 동시에 제거하는, 기존보다 단순화된 공정에 대한 소개와, 마스크 소재의 선택에 따른 기술적인 사항들에 대한 연구내용을 소개하도록 한다.

2. 실험

다결정 벌크 실리콘 웨이퍼는 미리넷 솔라 (Millinet Solar Co., Ltd., South Korea)에서 공급받았으며, 실리콘 웨이퍼 상부에 마스크를 형성하기 위해 상변화 소재 2종 및 플루오르카본 용액 2종을 선정하였다. 상변화 소재로 용점 41.9 °C 인 소이 왁스(soy wax, Eco Candle, Co., South Korea) 및 용점 71 °C 인 팜 왁스(palm wax, Eco Candle, Co., South Korea)를 선정하였으며, 플루오르카본 용액은 고형분 0.2 wt.%인 FZ-630A (Kanto Kasei, Co., Japan) 및 고형분 4 wt.%인 PFC 504A-coFS (Cytonix Corp., USA)를 선택하였다.

전체적인 마스크 패턴 형성공정을 Fig. 2에 도시한 바와 같이, 실리콘 웨이퍼 상부에 박편 형태의 소이 왁스 혹은 파우더 형태의 팜 왁스를 수동으로 도포하였다.

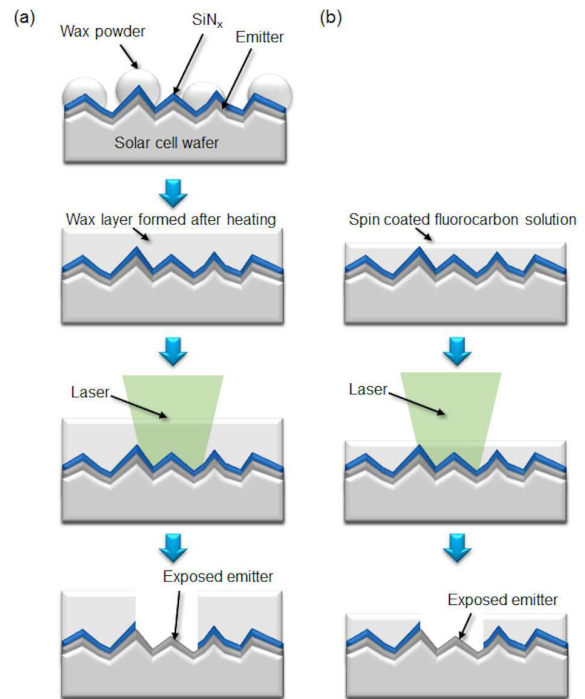


Fig. 2 Schematic illustration of mask pattern processes with (a) wax and (b) fluorocarbon solution

왁스를 도포한 후, 100 °C 로 설정된 핫 플레이트 (RH Digital KT/C, IKA Werke GmbH & Co. KG, Germany)에서 1 분 이상 가열하여 왁스가 액상으로 상변화하여 실리콘 웨이퍼 상에서 마스크를 형성하도록 한다.

플루오르카본 용액을 마스크 소재로 사용할 경우, FZ-630A 의 경우는 실리콘 웨이퍼를 침적시켜 코팅을 한 후 자연건조를 하였으며, PFC 504A-coFS 는 2500 rpm, 30 초간 스핀코팅(Spin 3000A, Midas System Co., Ltd, South Korea)한 후, 150 °C 로 설정된 핫 플레이트에서 5 분간 건조하여 마스크를 형성하도록 한다.

마스크 소재와 반사방지막을 동시에 제거함으로써 이미터층을 노출시키기 위해 532 nm 파장의 레이저(U-5G, RMI Korea Co., South Korea)를 사용하였으며, 레이저 발진 주파수, 전류 그리고 마킹 스텝은 각각 20 kHz, 38 A, 그리고 5 μm 로 고정하였다.

형성된 마스크 패턴은 컬러 공초점 현미경(real-color confocal microscope, Optelics C130, Lasertec Corp., Japan) 및 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, NovaNanoSEM 230, FEI Co., USA)을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 왁스로 형성된 마스크 패턴

마스크 소재로 이용된 왁스는 상변화 소재로서 박편 혹은 파우더 형태로 도포되더라도 용점보다 높은 온도로 가열하여 액상으로 상변화될 경우 실리콘 웨이퍼 상부에 마스크를 형성할 수 있다.

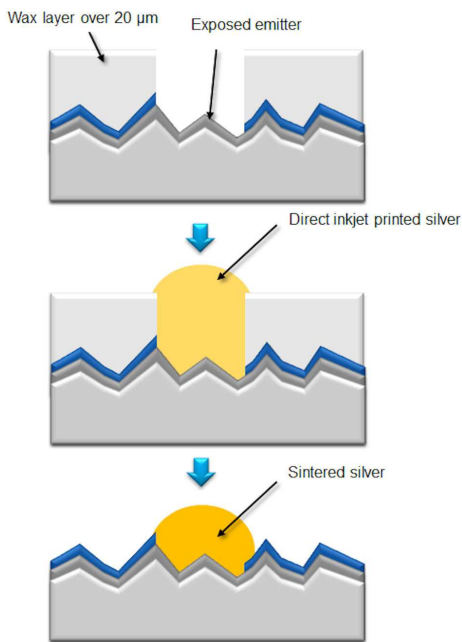


Fig. 3 Schematic illustration of direct inkjet metallization with a thick wax mask pattern

형성된 왁스 마스크의 두께는 대략 20 μm 이상으로써 노출된 이미터층에 잉크젯 프린팅으로 니켈 시드층을 형성하거나, Fig. 3 과 같이 직접 실버 전극을 형성하기에 충분한 두께이다.

그러나, 용점이 낮은 소이 왁스에 레이저를 이용한 마스크 패턴을 수행한 결과, Fig. 4(a)에 보인 바와 같이 반사방지막은 제거되었으나 왁스는 제거되지 않는 현상이 발생하였다. 이에 대한 원인은 Fig. 4(b)에 보인 바와 같이 가우시안 분포를 가지는 레이저의 빔 출력 특성 때문에 반사방지막 및 왁스가 제거될 영역 이외의 주변부에도 열 영향을 미치게 되며, 왁스의 용점이 낮을 경우 레이저에 의해 발생한 열에 의해 레이저 조사 주변부의 왁스가 녹아서 반사방지막과 왁스가 제거되었던 부위를 다시 뒤덮어서 발생하는 것이다. 그 결과, 왁스가 다시 뒤덮인 곳의 높이는 주변부보다 조금 낮은 함몰된 형태로 나타난다.

상대적으로 용점이 높은 팜 왁스를 이용한 마스크 패턴은 Fig. 5 에 보인 바와 같이 왁스 도포 두께의 불균일성때문에 레이저가 왁스를 완전히 제거하지 못하는 현상이 발생하였다. 이와 같은 두께 불균일성은 Fig. 6 에 보인 바와 같이 왁스 표면 자체의 불균일성뿐만 아니라 실리콘 웨이퍼 표면 텍스처에 의한 것이다.

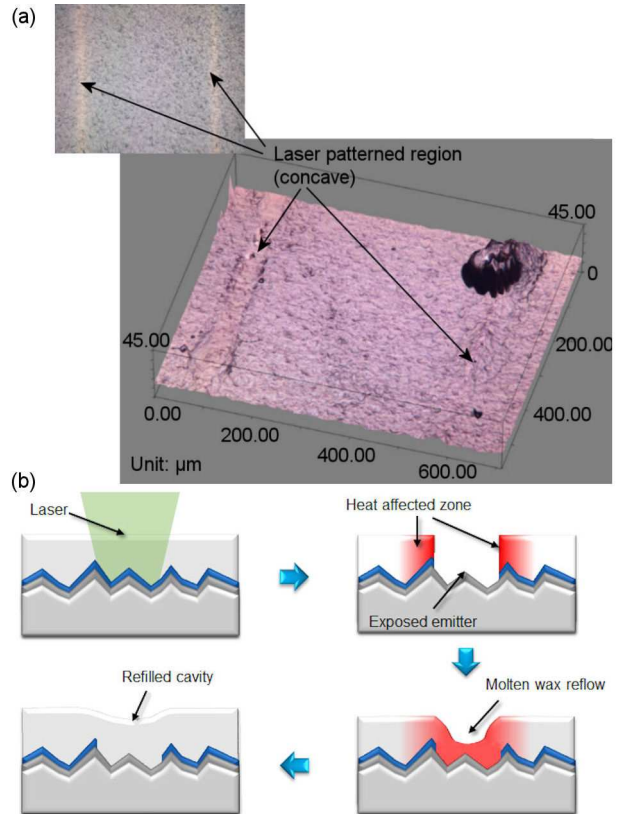


Fig. 4 Mask pattern with a low melting temperature wax, (a) 3D view of laser patterned regions and (b) schematic illustration of wax reflow

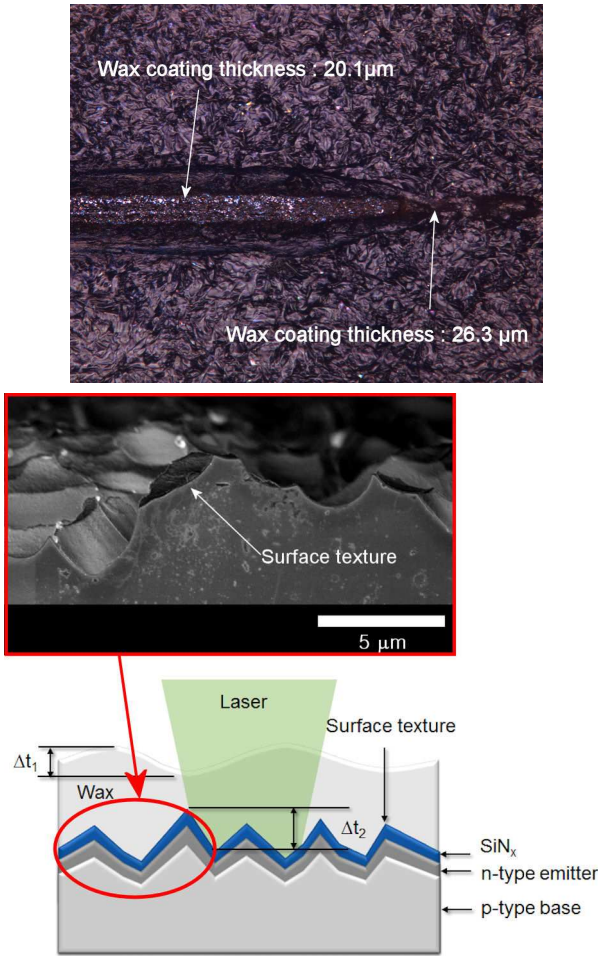


Fig. 6 Thickness irregularity due to surface texture of a solar cell wafer and surface roughness of wax

3.2 플루오르카본 용액으로 형성된 마스크 패턴
 플루오르카본 용액이 마스크의 소재로 사용된 경우 건조 후 도막 두께는 플루오르카본 코폴리머 고형분의 함유량에 따라 다르지만, 왁스의 경우와는 달리 수십 nm 에서 수백 nm 정도의 얇은 두께로 실리콘 웨이퍼 표면 텍스처를 따라 형성된다. 이와 같이 실리콘 웨이퍼 표면 텍스처를 따라 마스크가 얇게 도막을 형성할 경우, Fig. 7 에 보인 바와 같이 레이저 패턴불량 발생이 현격히 줄어들게 된다.

플루오르카본 용액을 마스크의 소재로 사용함에 따른 이점들 중 하나는 추후 니켈 시드층을 형성할 때 표면 에너지 패턴을 이용한 미세패턴이 가능하다는 것이다. 일반적으로 니켈 시드층은 무전해 도금을 이용하여 형성되나, 박형화 실리콘 웨이퍼를 위하여 잉크젯 프린팅과 같은 차세대 비접촉 프린팅 공정을 이용하게 되면 무전해 도금을 이용한 니켈 시드층 형성 공정보다 공정 단계를 단순화할 수 있을 뿐만 아니라, 팔라듐(Pd)와 같은 고가의 금속촉매를 사용할 필요가 없으며, 무전해

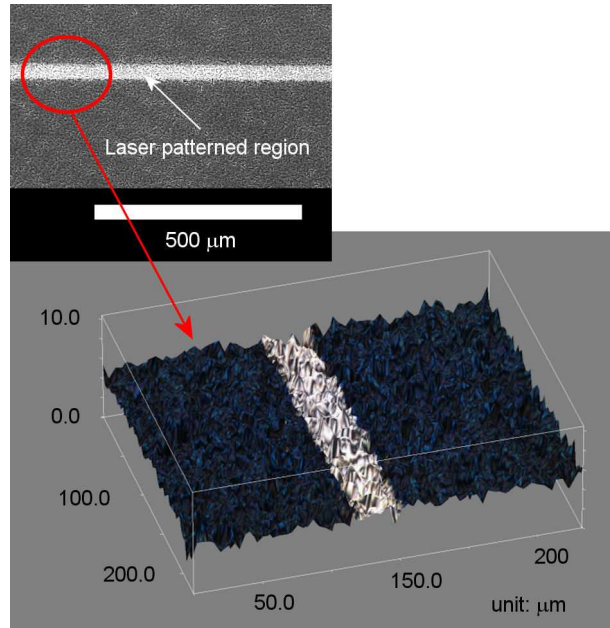


Fig. 7 Mask pattern with a fluorocarbon solution, PFC 504A-coFS

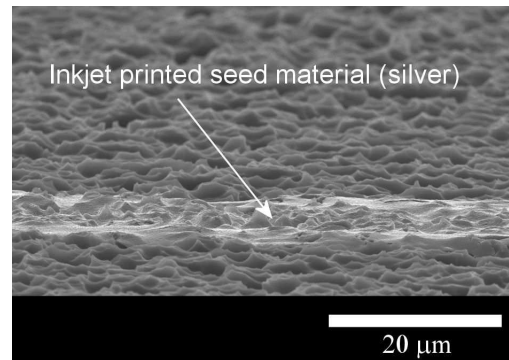


Fig. 8 Inkjet printed seed layer with silver nano-ink (DGP 40LT-15C, Advanced Nano Products, Co., Ltd., South Korea)

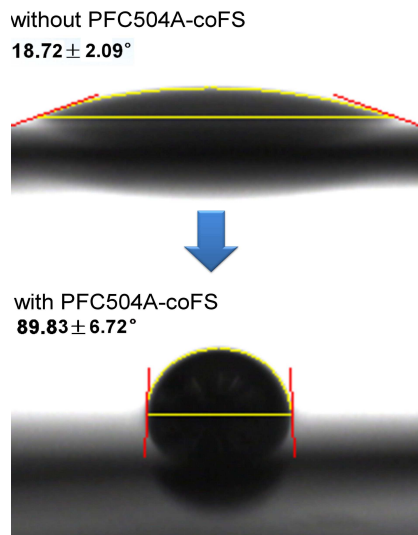
도금공정에서 발생하는 화학 폐기물의 처리비용을 절감할 수 있다.

그러나, 잉크젯용 잉크의 기판 표면에 대한 접촉각이 낮을 경우 잉크가 과도하게 퍼짐으로써 패턴 선폭이 증대하는 문제점이 발생할 수 있는데, 플루오르카본의 경우 낮은 표면에너지로 인해 잉크의 실리콘 웨이퍼 표면 반사방지막 상에서의 접촉각을 상승시키기 때문에 잉크가 과도하게 퍼지는 현상을 억제할 수 있다.

플루오르카본이 잉크의 실리콘 웨이퍼 표면 반사방지막에 대한 접촉각을 상승시킴으로써 미세패턴을 수행할 수 있음을 니켈 대신에 실버 나노잉크를 이용하여 실증한 결과를 Fig. 8 에 도시하였다.⁹⁾ 사용된 실버 나노잉크의 표면 텍스처된 실리콘 웨이퍼 반사방지막에 대한 접촉각은 $18.72 \pm 2.09^\circ$ 로서 실버 나노잉크가 과도하게 퍼지는 문제가 발생하지만, Fig. 9 에 보인 바와 같이 FZ-

Table 1 Statistical test results with and without a fluorocarbon coating

T-test	Fluorocarbon coating	
	Without	With
Mean	16.12316	16.28689
Variance	0.002559	0.007288
Observations	55	
Hypothesized mean difference	0	
df	88	
t Stat	-12.2366	
P(T<=t) one-tail	5.42E-21	
t Critical one-tail	1.662354	

**Fig. 9** Contact angle change due to the presence of a fluorocarbon coating

630A 혹은 PFC 504A-coFS 가 코팅된 경우 각각 $79.28 \pm 0.92^\circ$ 및 $89.83 \pm 6.72^\circ$ 로 접촉각이 상승함으로써 실버 나노잉크의 퍼짐성을 제어할 수 있었으며, 그 결과 $58.5 \pm 1.2 \mu\text{m}$ 의 미세패턴이 가능하였다.

1 단계 시드층으로 니켈을 사용할 경우, 실버 전극과 실리콘과의 접합력을 높여줄 뿐만 아니라 니켈 실리사이드(SiN)를 형성함으로써 접촉저항을 낮출 수 있다는 장점이 있다.^(10,11) 그러나, 구리와 마찬가지로 니켈 입자는 고온 소성 시에 산화하여 비저항이 증가하는 문제점이 있다. 따라서, 무전해 도금을 통한 니켈 시드층 형성을 차세대 비접촉 잉크젯 프린팅 공정으로 대체하기 위해서는 소성 시 니켈의 산화를 막을 수 있는 비활성 분위기의 조성이 요구된다.

플루오르카본 용액을 마스크의 소재로 사용하였을 때 얻는 또 다른 이점은 태양전지의 에너지 변환효율의 상승이다. 연구개발 중인 태양전지는 사용 잉크 및 소성조건 등에 따라 최대 11.5%의 태

양전지 변환효율 편차를 나타내고 있으므로, 플루오르카본 용액의 태양전지 변환효율에 대한 영향성만을 분리하여 판별하기 위한 기준 태양전지로서 변환효율이 안정화된 기존의 스크린 프린팅 방식으로 제작된 양산 태양전지를 사용하였다. 양산 태양전지를 FZ-630A 에 침적하여 코팅한 후 200°C 의 저온에서 10 분간 건조한 후 미러넷 슬라에서 에너지 변환효율을 측정하여 Table 1에 보인 바와 같이 f 검정 및 t 검정을 통해 통계 분석한 결과, 5% 유의수준으로 이분산 단측검증에서 평균적으로 0.16% 정도 효율이 증가되는 것을 알 수 있었다.

플루오르가 자유산화 표면의 패시베이션을 향상시켜 개방전압과 단락전류를 향상시킬 수 있다는 것이 알려져 있으나,⁽¹²⁾ 200°C 정도의 저온에서 플루오르가 어떠한 메커니즘으로 효율증가를 야기하였는지에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결론

태양전지 에너지 변환의 고효율화를 위한 2 단계 전극형성 공정이 제안되었으나, 무전해 도금을 이용한 1 단계 니켈 시드층의 형성을 위해 포토레지스트를 이용한 반도체 공정이 필요하기 때문에 공정이 복잡해지는 단점이 있었다.

본 연구에서는 전체 공정을 단순화할 뿐만 아니라, 2 단계 전극형성 공정 중 2 단계 실버 도금을 수행할 때 반사방지막의 결함 부위에서 실버가 도금되는 배경도금을 방지하기 위해, (1) 실리콘 웨이퍼 상부에 마스크 소재를 도포하고, (2) 레이저를 이용하여 반사방지막과 마스크 소재를 동시에 미세패턴하는 방법을 제시하였고, 마스크 소재로서 왁스와 플루오르카본 용액을 사용하였을 때의 기술적 문제들을 토론하였다.

왁스를 마스크의 소재로 사용할 경우, 레이저가 조사된 주변부의 왁스가 용융하여 레이저에 의해 노출된 이미터층을 뒤덮어버리거나, 실리콘 웨이퍼의 표면 텍스처와 왁스의 표면 불균일성으로 인한 마스크의 두께 차이로 인해 레이저 패턴불량이 발생하는 문제가 있다. 반면, 플루오르카본 용액을 마스크 소재로 사용할 경우, 레이저 패턴불량이 감소할 뿐만 아니라, 소성 후 태양전지 효율이 0.16% 상승하는 부가적인 효과가 있다.

레이저를 이용한 반사방지막 및 마스크 소재 제거 공정은 선택적 이미터층 형성 공정과 동시에 적용 가능하므로 고비용의 부가적인 공정이 아닌 태양전지의 고효율화를 위한 표준 제조공정으로 자리잡을 수 있을 뿐만 아니라, 플루오르카본 마스크 패턴은 무전해 니켈 도금 대신에 차세대 비접촉 마이크로 디스펜싱⁽¹³⁾ 및 잉크젯 프린팅 공정에 이용될 수 있다는 장점이 있다.

그러나, 비접촉 공정용 니켈 나노잉크의 경우 일반 대기 분위기에서 고온 소성 시 산화하여 비저항이 증가하는 문제점이 발생하므로, 니켈의 산화를 방지하기 위한 저비용 대책의 개발이 함께 요구된다.

후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구 과제입니다. (No. 20113020010060)

참고문헌

- (1) Pirozzi, L., Arabito, G., Artuso, F., Barbarossa, V., Besi-Vetrella, U., Loreti, S., Mangiapane, P. and Salza E., 2001, "Selective Emitters in Buried Contact Silicon Solar Cells: Some Low-Cost Solutions," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 65, pp. 287~295.
- (2) Pauli, P., Beesley, J. G., Schönholzer, U. P. and Kerat, U., 2005, "Swiss Wafer Slicing Technology for the Global PV Market from Meyer+Burger AG-Novel Trends for the Future in Photovoltaic Wafer Manufacturing," *6^e Symp. Photovoltaïque National (SIG Genève, Switzerland, 24-25 November 2005)*.
- (3) Knorz, A., Peters, M., Grohe, A., Harmel, C. and Preu, R., 2009, "Selective Laser Ablation of SiN_x Layers on Textured Surfaces for Low Temperature Front Side Metallizations," *Prog. Photovoltaics*, Vol. 17, pp. 127~136.
- (4) Shin, D.-Y., 2011, "Investigation of Laser-Induced Damage to a Surface Energy Patterned Solar Cell Wafer for the Formation of an Inkjet-Printed Seed Pattern," *J. Ceram. Process. Res.*, Vol. 12, pp. s114~s117.
- (5) Kray, D., Fell, A., Hopman, S., Mayer, K., Willeke, G.P. and Glunz, S.W., 2008, "Laser Chemical Processing (LCP)-A Versatile Tool for Microstructuring Applications," *Appl. Phys. A*, Vol. 93, pp. 99~103.
- (6) Hameiri, Z., Mai, L., Puzzer, T. and Wenham, S.R., 2011, "Influence of Laser Power on the Properties of Laser Doped Solar Cells," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 95, pp. 1085~1094.
- (7) Herteis, M. and Glunz, S.W., 2008, "Fine Line Printed Silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency," *Prog. Photovoltaics*, Vol. 16, pp. 555~560.
- (8) Dong, H., Barr, R. and Hinkley, P., 2010, "Inkjet Plating Resist for Improved Cell Efficiency," *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Hawaii, USA, 20-25 June 2010)*.
- (9) Shin, D.-Y., 2010, "Fabrication of an Inkjet-Printed Seed Pattern with Silver Nanoparticulate Ink on a Textured Silicon Solar Cell Wafer," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 20, p. 125003.
- (10) Foggiano, J., Yoo, W. S., Ouaknine, M., Murakami, T. and Fukada, T., 2004, "Optimizing the Formation of Nickel Silicide," *Mat. Sci. Eng. B-Adv.*, Vol. B114-115, pp. 56~60.
- (11) Utlu, G., Artunç, N., Budak, S. and Tari, S., 2010, "Structural and Electrical Characterization of the Nickel Silicide Films Formed at 850 °C by Rapid Thermal Annealing of the Ni/Si(100) Films," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, pp. 5069~5075.
- (12) Castañer, L., Silvestre, S., Carter, J., Parton, D. and Ashburn, P., 1998, "Effects of Fluorine in Silicon Solar Cells with Polysilicon Contacts," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 53, pp. 115~129.
- (13) Kim, Y. K., Jeong, T. E., Oh, D. H., Kim, N. S. and Hong, S. Y., 2010, "Synthesis of Top Connector for Solar Cells by Using Silver Paste," *Trans. of the KSME (A)*, Vol. 34, No. 12, pp. 1837~1842.