

N타입 결정질 실리콘 웨이퍼 두께 및 알루미늄 페이스트 도포량 변화에 따른 Bowing 및 Al doped p⁺ layer 형성 분석

박대준 · 변종민 · 김영도[†]
한양대학교 신소재공학과

Analysis on Bowing and Formation of Al Doped P⁺ Layer by Changes of Thickness of N-type Wafer and Amount of Al Paste

Tae Jun Park, Jong Min Byun and Young Do Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University,
222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received November 20, 2014 : Received in revised form December 2, 2014 : Accepted December 3, 2014)

Abstract In this study, in order to improve the efficiency of n-type monocrystalline solar cells with an Alu-cell structure, we investigate the effect of the amount of Al paste in thin n-type monocrystalline wafers with thicknesses of 120 μm , 130 μm , 140 μm . Formation of the Al doped p⁺ layer and wafer bowing occurred from the formation process of the Al back electrode was analyzed. Changing the amount of Al paste increased the thickness of the Al doped p⁺ layer, and sheet resistivity decreased; however, wafer bowing increased due to the thermal expansion coefficient between the Al paste and the c-Si wafer. With the application of 5.34 mg/cm² of Al paste, wafer bowing in a thickness of 140 μm reached a maximum of 2.9 mm and wafer bowing in a thickness of 120 μm reached a maximum of 4 mm. The study's results suggest that when considering uniformity and thickness of an Al doped p⁺ layer, sheet resistivity, and wafer bowing, the appropriate amount of Al paste for formation of the Al back electrode is 4.72 mg/cm² in a wafer with a thickness of 120 μm .

Key words solar cell, n-type, thin wafer, bowing, Al doped p⁺ layer.

1. 서 론

현재까지 상용화된 결정질 실리콘 태양전지의 경우 P타입의 비중이 전체의 95%를 차지하고 있다. 그러나 P타입의 경우 광 조사 시, Si 결정격자 내로 침투된 Oxygen과 Boron의 결합, 즉 광열화 현상에 따른 효율 저하 문제가 빈번하게 발생하므로 최근에는 광열화 현상으로부터 자유로운 N타입 결정질 실리콘 태양전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁾ 또한 전기적으로 우수한 특성을 지닌 N타입 웨이퍼를 이용한 연구 중에서 기존 P타입 결정질 실리콘 태양전지 제조 공정을 큰 변화 없이 활용 가능한 Alu-cell 구조의 N타입 실리콘 태양전지의 경우 비용적인 측면에서 우수한 장점을 가지므로

많은 연구가 이루어지고 있다.

N타입 결정질 실리콘 태양전지에 대한 연구와 더불어 가격 경쟁력 제고를 위해 결정질 실리콘 태양전지의 전체 제조비용 중 약 17% 이상을 차지하고 있는 웨이퍼를 박형화하기 위한 Sawing 기술과 이를 이용하여 박형화된 결정질 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 웨이퍼가 박형화 될수록 재결합 속도가 증가하고 투과되는 장파장 영역의 빛이 많아지므로 광 조사에 의해 발생하는 전자-정공 쌍의 양이 줄어들고 수명이 감소한다. 또한 전극 형성을 위한 열처리 과정에서 모재인 Si과 전극 소재와의 열팽창계수 차로 인하여 웨이퍼의 휨이 더욱 심화되므로 미세균열이 발생하거나 모듈 제조 시 파손이 일어날 수 있다. 이러한 웨

[†]Corresponding author

E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr (Y. D. Kim, Hanyang Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이퍼 휨은 특히 Al 후면전극 형성을 위해 사용되는 Al 페이스트와 Si 간의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며,²⁾ 해결 방안으로 Al 페이스트 성분을 조절하거나 도포량을 제한하는 방법이 있다.³⁾

그러나 Alu-cell 구조의 N타입 실리콘 태양전지 제조에 있어서 Al 후면전극 형성을 위한 Al 페이스트 양을 과도하게 줄일 경우 Al doped p⁺ layer 즉, p⁺ 에미터의 형성에 불리한 것으로 알려져 있으며, Al doped p⁺ layer가 제대로 형성되지 못할 경우 광 흡수에 의해 생성된 전자-정공 쌍의 재결합 손실이 발생하며, 개방전압 및 충진을 또한 저하되는 것으로 알려져 있다.

따라서 웨이퍼 박형화 기술에 발맞춰 이를 활용한 박형 결정질 실리콘 태양전지 개발을 위해서는 웨이퍼 휨 최소화 및 전기적으로 우수한 특성을 갖는 균일하고 두터운 Al doped p⁺ layer 형성을 위한 공정 최적화 연구가 반드시 수반되어야 하며, 본 연구에서는 N타입 실리콘 웨이퍼를 이용한 태양전지 중 하나인 Alu-cell 구조의 박형 결정질 실리콘 태양전지를 대상으로 실제 적용을 위한 예비 실험으로서 120, 130, 140 μm 두께의 웨이퍼를 대상으로 Al 페이스트 도포량 변화에 따른 Al 후면전극 형성 과정에서 발생하는 웨이퍼 휨과 Al-Si 상호확산에 의한 Al doped p⁺ layer 형성 및 두께에 따른 저항 특성을 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 박형 웨이퍼 제조

본 연구에서는 Czochralski법에 의해 <100> 방향으로 성장된 단결정 6인치 N타입 Si 잉곳을 Wire sawing 방법으로 절단한 약 145 μm 두께의 웨이퍼를 이용했으며, 이를 28% KOH 용액에 침지하고 80 °C에서 2분 30초, 7분 30초, 10분 30초간 식각하여 각각 120, 130, 140 μm 웨이퍼를 제조하였다. 또한 식각 이후에는 표면의 불순물을 제거하기 위해 Ultra clean(Ducksan science, UEE0-87637)을 이용하여 세척을 실시하였다.

2.2 Al 후면전극 형성

Al 페이스트(Daejoo Electronic Materials, DPA-3111M)의 양을 각각 4.11, 4.72, 5.34 mg/cm²로 달리하여 각각 120, 130, 140 μm 두께의 N타입 단결정 실리콘 웨이퍼에 Table 1의 조건에 따라 도포하였다. 이후 벨트 드라이어(Belt dryer)를 통하여 250~270 °C 온도 범위에서 Solvent를 제거한 후 벨트 퍼니스(Belt furnace)를 이용하여 400~500 °C 온도 범위에서 Burn out 및 60 °C/s 이상의 승온 조건으로 800, 820, 840 °C 온도 조건에서 소성하여 후면 Al 전극을 형성하였으며 Table 2와 Fig.

Table 1. Condition of screen printing.

Paste model	Daejoo Electronic Materials(DPA-3111M)
Mask to substrate	8.4 mm
Paste viscosity	650-850 poise
Print speed	200 mm/sec
Mask mesh	250 mesh
Paste weight	4.11, 4.72, 5.34 mg/cm ²

Table 2. Condition of heat treatment.

Heat treatment	
Drying	250~270 °C
Burn out	400~500 °C
Firing	800, 820, 840 °C
Belt speed	620 cm/min

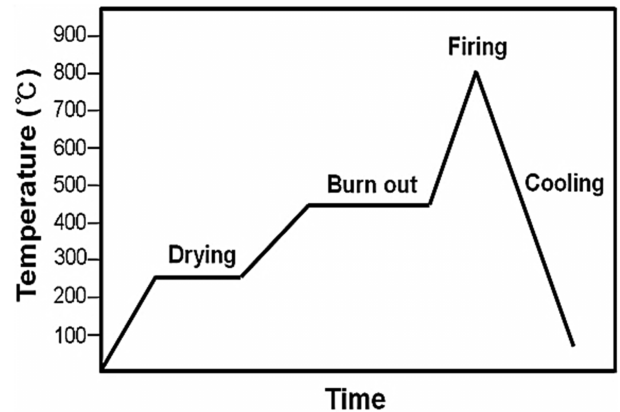


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment process.

1에 세부적으로 나타내었다.

전극 형성 이후에는 Vernier calliper를 이용하여 웨이퍼 휨을 측정 하였다. 이후 Al doped p⁺ layer를 관찰하기 위해 결정 방향으로 웨이퍼를 절단 후 HF : HNO₃ : CH₃COOH = 1:3:6 혼합 용액을 이용하여 20 초간 식각하였고 세척액을 이용하여 표면의 불순물을 제거하였다. 최종적으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 단면 이미지를 통해 Al doped p⁺ layer 형성 거동을 비교 분석하였고 이후 H₂O₂ : HCl : DIW = 1 : 1 : 1 혼합 용액을 이용하여 Al 전극 층을 제거한 후 4 point probe를 이용하여 형성된 Al doped p⁺ layer 두께에 따른 면저항 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al doped p⁺ layer 형성

3.1.1 Peak 온도의 영향

Alu-cell 구조의 N타입 결정질 실리콘 태양전지 구조에서는 에미터 층인 Al doped p⁺ layer의 두께가 두터

울수록 면저항이 감소하기 때문에 효율적 측면에서 유리하다. 일반적으로 Al doped p⁺ layer는 Al-Si 상호 확산에 의해 형성되므로 Peak 온도와 Al 페이스트 양과 밀접한 관련이 있으며,⁴⁾ 형성된 Al doped p⁺ layer는 식각 후 명암 차이를 통해 구분 가능하다.

따라서 열처리 온도 조건에 따른 Al doped p⁺ layer의 두께 변화를 관찰하고자 Al 페이스트를 5.34 mg/cm² 도포 후 800, 820, 840 °C에서 실험을 진행하였고 Fig. 2를 통해 나타내었다. 그 결과 Peak 온도가 증가함에 따라 형성된 Al doped p⁺ layer의 두께는 3.8 μm, 4.1 μm, 6.7 μm으로 증가하였다.

Peak 온도 증가에 따른 Al doped p⁺ layer의 두께 변화는 온도의 증가에 따라 Al 액상 내로 이동한 다량의 Si이 냉각과정에서 웨이퍼와 수직인 방향으로 재결정을 일으키기 때문이며, 참고로 Al 내에서의 Si 확산 속도가 Si 내에서의 Al 확산 속도보다 빠른 것으로 알려져

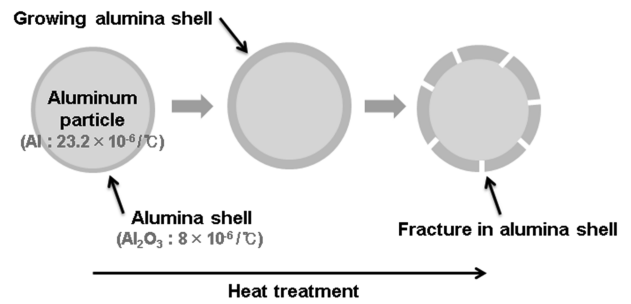


Fig. 3. Melting process of Al particle with Al₂O₃.

있다.

이러한 Al doped p⁺ layer의 형성은 Al 페이스트와 Si 웨이퍼 간의 계면에서 발생하는 현상이므로 웨이퍼의 두께가 달라지더라도 동일한 면적에서 발생하게 된다. 따라서 120 μm, 130 μm 또한 유사한 거동을 보인다.

따라서 Al doped p⁺ layer 두께의 차이는 용융 Al 생

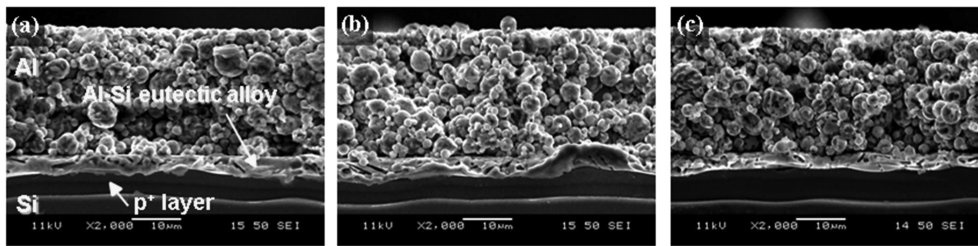


Fig. 2. Changes of Al doped p⁺ layer by peak temperature. (a) 800 °C, (b) 820 °C, (c) 840 °C.

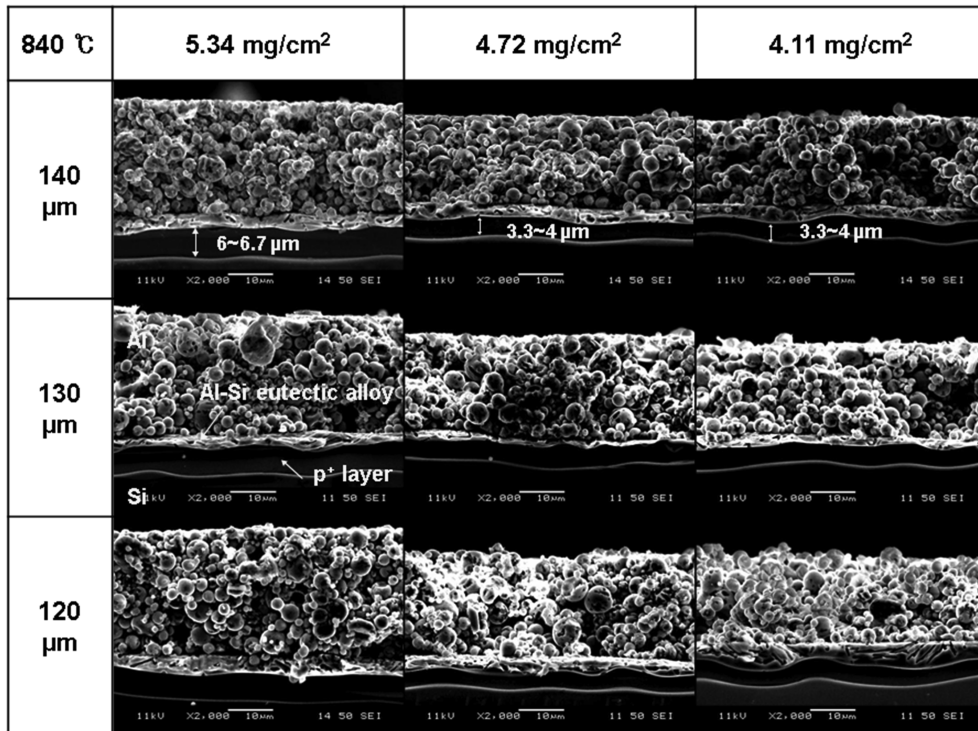


Fig. 4. Changes of Al doped p⁺ layer by wafer thickness and amount of Al paste at 840 °C.

성량과 밀접한 관련이 있을 것으로 판단되며, Al 페이스트로부터 용융 Al의 생성에 대한 모식도를 Fig. 3으로 나타내었다.

Al 전극 형성 과정에서 열처리 시, 높은 용점을 갖는 Al₂O₃ 산화막으로 둘러싸인 Al 입자는 서로 다른 열팽창계수 차이(Al₂O₃: $23.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Al: $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)에 의한 열응력(Thermal stress)에 의해 Al₂O₃ 산화막의 균열이 발생하게 되고 이로 인해 국부적으로 용융 Al이 생성된다. 이러한 용융 Al이 Si 표면에 젖음(Wetting)으로써 Al-Si 계면에서의 상호확산에 의해 Al doped p⁺ layer가 형성된다.

3.1.2 Al 페이스트 양의 영향

Fig. 4는 박형 웨이퍼에서 Al 페이스트 양의 영향을 분석하기 위해 가장 두껍고 균일한 층이 형성된 Peak 온도, 즉 840 °C에서의 Al doped P⁺ layer의 형성 거동을 분석한 결과이다. 그 결과, Al 페이스트 양이 감소할수록 Al doped p⁺ layer 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 그 두께는 5.34 mg/cm²에서 웨이퍼 두께에 상관없이 6~6.7 μm, 4.72 mg/cm²에서 3.3~4 μm로 나타났다. 4.72 mg/cm²에서 4.11 mg/cm²으로 줄어든 경우, Al doped p⁺ layer의 두께는 크게 차이가 없었지만 더 적은 Al 페

이스트를 사용한 4.11 mg/cm²에서 보다 불균일한 Al doped p⁺ layer가 형성되었다. 이러한 이유는 비록 Al-Si 상호확산 면적은 일정하지만, Al 페이스트 양이 적을수록 소성 과정에서 발생하는 용융 Al 양이 적으므로 Al-Si 계면에서 Al-Si melt가 균일하게 분포되지 못하므로 결과적으로 냉각 또는 합금화 과정에서 국부적인 수축 차이로 인해 측면으로 불균일한 Si 재결정이 발생되고 그 결과, 불균일한 Al doped p⁺ layer가 형성된다.

이러한 Al 페이스트 도포량 가변에 따라 형성된 Al doped p⁺ layer 두께와 면저항과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 통해 알 수 있듯이 Al doped p⁺ layer 증가에 따라 면저항이 감소하는 경향을 보였으며 5.34 mg/cm² 을 도포하였을 때 가장 낮은 면저항 값을 갖는 것을 알 수 있었고, 이러한 면저항 감소로 인해 게 방전압은 증가할 것으로 판단된다.

3.2 웨이퍼 휨 변화

120, 130, 140 μm 두께의 N타입 단결정 실리콘 웨이퍼를 대상으로 Al 페이스트 양을 4.11, 4.72, 5.34 mg/cm²으로 가변하여 N타입 단결정 실리콘 웨이퍼에 Al 후면전극을 형성하였다. 웨이퍼 두께 및 Al 페이스트 도포량에 따른 웨이퍼 휨 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과, 전체적으로 소성 공정에서 서로 다른 열팽창계수를 갖는 Al과 Si의 급속 가열 및 냉각 수축으로 의해 Peak 온도가 증가할수록 웨이퍼 휨이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 840 °C에서 5.34 mg/cm² 도포한 경우, 웨이퍼 두께가 감소할수록 휨이 증가하는 경향을 보였으며 이는 140 μm 에서 2.9 mm 발생했던 것에 비하여 120 μm에서는 최대 4 mm까지 휨이 발생하여 약 38 % 증가한 결과를 보였다. 하지만 4.11, 4.72 mg/cm²을 도포한 경우 웨이퍼 두께 감소에 따른 큰 차이가 없었다. 이를 통해 박형 웨이퍼에서의 Al 후면전극 형성을 위해서는 Al 페이스트 저감을 통해 웨이퍼 휨을 줄일 수 있는 것을 확인할 수 있었으며, 4.11 mg/cm² 과 4.72 mg/cm²에서의 웨이퍼 휨이 큰 차이가 없는 것으로 미루어 보아 웨이퍼 휨을 줄일 수 있는 Al 페이스트의 입계량은 4.72

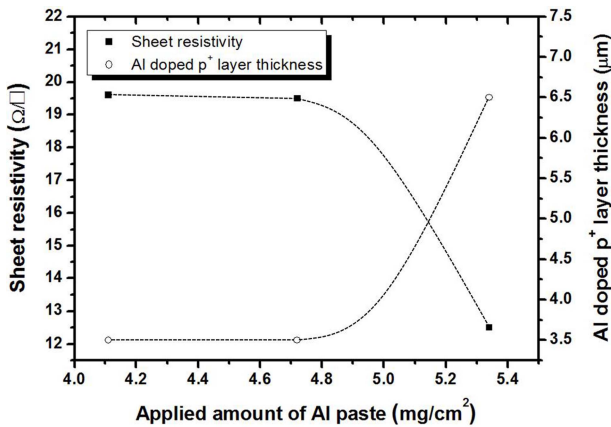


Fig. 5. Correlation of sheet resistivity and Al doped p⁺ layer thickness by different paste amount at 840 °C.

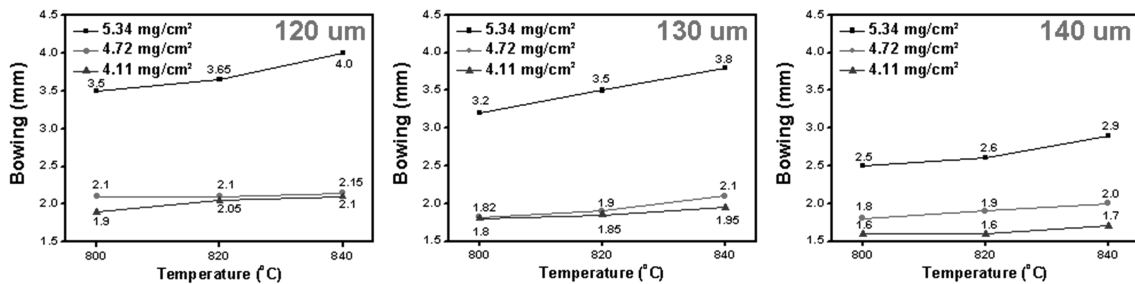


Fig. 6. Wafer bowing changes by wafer thickness and Al paste amount and firing temperature.

mg/cm²으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 박형 실리콘 태양전지 개발을 위한 Al 후면전극 형성 시, 발생 가능한 웨이퍼 휨 및 Al doped p⁺ layer 형성 문제를 해결하기 위해 웨이퍼 두께, Al 페이스트 양 및 소성 온도에 따른 영향을 분석하였다. 이를 위해 120, 130, 140 μm 웨이퍼를 이용하였고 각각 4.11, 4.72, 5.34 mg/cm²의 Al 페이스트를 도포 Al 후면전극을 형성하였다.

Al doped p⁺ layer 두께의 경우, 웨이퍼 두께 감소에 따른 변화는 없었으나 Al 페이스트 도포량이 적어질수록 Al doped p⁺ layer의 두께 감소가 확인되었다. 이는 Al 페이스트 양을 가변하여도 동일한 확산 면적을 갖지만 생성되는 용융 Al 양의 차이에 의해 Al-Si 계면에서의 상호확산 양이 달라졌기 때문이다. 하지만 Al 페이스트 도포량의 경우, 5.34 mg/cm²에서 4.72 mg/cm²으로 감소 시, 확인한 Al doped p⁺ layer의 두께 감소가 관찰되었으나 4.72 mg/cm²에서 4.11 mg/cm²으로 감소 시, 큰 차이가 없었다.

형성된 Al doped p⁺ layer의 두께에 따른 면저항을 측정한 결과 4.11 mg/cm², 4.72 mg/cm²을 사용했을 때에는 19.68 Ω/□, 19.57 Ω/□ 유사한 면저항 값을 얻었으나 보다 많은 양인 5.34 mg/cm²을 사용했을 때에는 12.45 Ω/□ 정도로 면저항이 줄어든 것을 확인 할 수 있었다. Al 후면전극 형성을 위해 사용된 Al 페이스트 양이 증가함에 따라 면저항 수치가 다소 줄어들었으나 이러한 면저항 감소가 개방전압 증가에 큰 영향을 미치지 않는다면, 균일한 Al doped p⁺ layer 형성을 통해 전자-정공 쌍의 재결합을 줄일 수 있는 Al 페이스트 한계량은 4.72 mg/cm²이다.

웨이퍼 휨의 경우 Al 페이스트 양을 가변 하였을 때

도포량이 적어질수록 840 °C의 경우, 140 μm에서는 41.3 %, 130 μm에서는 48.6 %, 120 μm에서는 47.5 % 감소하였다. 이를 통해 박형 웨이퍼에서의 Al 후면전극 형성 시, Al 페이스트 저감을 통해 웨이퍼 휨을 줄일 수 있었으며, 4.11 mg/cm² 과 4.72 mg/cm²에서의 웨이퍼 휨이 큰 차이가 없으므로 웨이퍼 휨을 줄일 수 있는 Al 페이스트의 임계량은 4.72 mg/cm²이다.

결과적으로 균일하고 두꺼운 Al doped p⁺ layer 형성 및 그에 따른 면저항 특성과 웨이퍼 휨 최소화를 동시에 충족시키기 위해서는 120 μm 두께의 웨이퍼를 이용하여 결정질 실리콘 태양전지 제조 시, Al 후면전극 형성을 위한 최적의 Al 페이스트 도포량은 4.72 mg/cm²으로 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.2012T100201712).

References

1. A. R. Burgers, L. J. Geerligs, A. J. Carr, A. Gutjahr, D. S. Saynova, Xiong Jingfeng, Li Gaofei, Xu Zhuo, Wang Hongfang, An Haijiao, Hu Zhiyan, P. R. Venema, A. H. G. Vlooswijk, in proceedings of the 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2011, p.1144.
2. M. Bähr et al, in proceedings of the 20th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 2005, p.926.
3. V. A. Popovich, M. P. H. L. van Maris, M. Janssen, I. J. Bennett, I. M. Richardson, Mater. Sci. Appl., **4**(2), 118 (2013).
4. E. Urrejola, K. Peter, H. Plagwitz, G. Schubert, Freiburg, Energy Procedia, **8**, 331 (2011).