

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 17, No. 1, 1997

실리콘 태양전지의 금속전극 특성

조은철, 김동섭, 민요셉, 조영현, A. U. Ebong, 이수홍

삼성종합기술원 재료섹터 전자재료 Lab., 태양전지팀, 수원우체국 사서함 111, 440-600

Characteristics of metal contact for silicon solar cells

Eun-Chel Cho, Dong-Seop Kim, Yo-Sep Min, Young-Hyun Cho,
A. U. Ebong and Soo-Hong Lee

*Photovoltaics, Electronic Materials Lab. , Material Sector,
Samsung Advanced Institute of Technology, P. O. Box 111, Suwon 440-600, KOREA*

요 약

개방전압과 단락전류와 같은 태양전지 출력변수들은 접합깊이, 도핑농도, 금속접합 및 태양전지 구조에 의한 변수들이다. 태양전지 설계의 중요한 요소로서 인이 도핑된 에미터와 금속사이의 금속접합은 일함수 차이가 작아 낮은 직렬저항을 가져야 한다. PESC 태양전지는 금속 접합장벽 전극으로 티타늄을 사용한다. 새로운 접합장벽 전극물질로 티타늄과 일함수가 비슷하지만 전기전도도가 우수한 크롬은 금속 접합장벽 전극으로 유망한 금속이다. 티타늄은 일함수 차가 작지만, 접합장벽으로 크롬은 태양전지 제조시 티타늄보다 우수한 전기적 특성들을 갖는다. 본 논문에서는 실리콘 태양전지의 접합장벽 금속전극의 특성을 비교 분석하였다.

Abstract

The solar cell electrical output parameters such as the open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit current density (J_{sc}) are intrinsic characteristics depending on junction depth, doping concentration, metal contacts barriers and cell structure. As a rule of thumb for solar cell design, the metal contact barriers for phosphorus doped emitter should have lower work function in order to provide lower series resistance. The fabrication of PESC (passivated emitter solar cell) structure usually involves the use of titanium as a metal contact barrier. Chromium, which work function is similar to titanium but conductance is higher than titanium is being investigated as the new metal contact barrier. Although titanium has lower work function difference than chromium, the electric performances of chromium as contact barrier are higher than titanium. This better performance is attributed to the lower resistivity from chromium. This paper, therefore, compares the attributes of metal barrier contacts using titanium and chromium.

1. Introduction

실리콘 태양전지의 제조시 많이 사용되는 기판은 실리콘 표면의 빛의 흡수를 증가시키기 위하여 표면의 빛 흡수(light trapping) 구조를 갖을 수 있는 (100), p형 실리콘 기판을 사용한다. 또한 태양 빛에 의한 전류를 생성하는 에미터(emitter)를 형성하기 위한 인(phosphorus)의 도핑을 한 후, 실리콘과 금속의 접촉을 통하여 외부의 부하나 시스템과 연결된다.

태양전지의 효율을 감소시키는 요소로는 저항성분, 재결합 및 광학적 손실을 들 수 있다. 광학적인 손실은 실리콘 표면에서 빛의 반사에 의한 손실로 texturing 및 AR(antireflection) 코팅을 이용하여 감소된다. 재결합 성분은 에미터 및 기판에서의 재결합, 공간전하층에서의 재결합, 표면재결합, 금속접합에서의 재결합 등으로 나눌 수 있으며 양질의 산화막을 이용한 표면 passivation, 불순물의 제거 등을 통하여 감소시킨다. 저항성분에 의한 감

소는 태양전지의 가장자리(edge)에서의 누설 전류(leakage current), 도핑된 에미터에서 금속전극 방향으로 전류의 흐름에 인한 저항, 기판과 금속전극 및 접촉저항과 관련된 직렬 저항에 의한 것으로 구분된다. 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 태양전지 구조의 적당한 설계에 의하여 각 손실성분들은 최소화해야 한다. 특히, 태양전지 표면의 금속전극은 표면에서의 빛의 반사 및 직렬저항 성분에 큰 영향을 준다. 따라서 실리콘 전면의 금속전극은 광에 의해 생성된 광전류를 흐를 수 있게 충분한 단면적을 가져야 하며, 전류를 잘 수집하기 위하여 실리콘과 금속간에 전류의 흐름을 방해하지 않는 ohmic contact이 되어야 한다. 또한 광전류를 외부의 부하로 전달하기 위하여 광 생성전류가 금속전극을 따라 흐를 때, 금속전극 물질은 전기전도도가 충분히 높아 금속전극의 자체 저항 성분에 의한 손실을 최소화하여야 한다. 현재까지 고효율 태양전지의 제조를 위하여 사용되는 금속전극 시스템은 Ti/Pd을 진공증착한 후, 전기

전도도가 높은 은(silver)을 전기도금(electroplating)한다. 이와 같은 금속전극 시스템은 낮은 제조가격과 신뢰성이 높은 것으로 알려져 있다.[1]

본 논문은 태양전지의 효율향상을 위한 금속전극 시스템과 barrier금속에 대하여 연구조사를 하였다. Barrier 금속물질로는 기존의 태양전지 제조에 사용되는 Ti과 이와 일함수가 비슷하며 전기전도도가 높은 Cr을 비교물질로 이용하였다.

2. Metal/Silicon contact

2.1 직렬저항(series resistance)의 역할

광이 조사된 상황에서 n/p 접합 태양전지의 기본특성을 나타내는 I-V 특성을 나타내는 식은

$$J = J_0 \left(e^{\frac{q(V - IR)}{nkT}} - 1 \right) - J_L \quad (1)$$

여기서, J_0 는 saturation current, n 는 diode 상수, R 은 직렬저항, T 는 온도, J_L 은 광에 의해 생성된 전류밀도를 나타낸다. 식 (1)으로부터

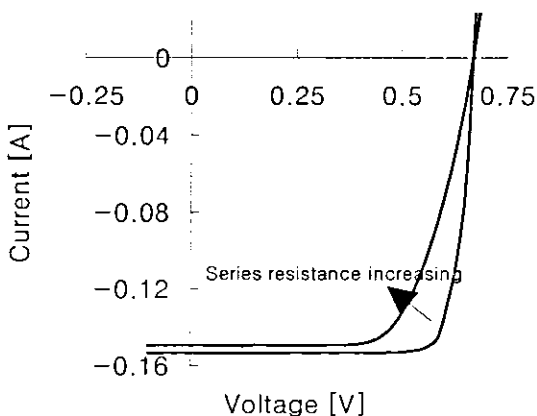


Fig. 1. The effect of series resistance values R on the I-V curves

터 직렬저항이 증가함에 따라 그림 1에서와 같이 충전율(FF: fill factor)이 감소하여 태양전지의 효율은 감소하게 된다.[2]

직렬저항 $R=0$ 에서 I-V곡선은 매우 높은 충전율을 갖으며, 직렬저항 R 이 증가함에 따라 I-V 곡선의 식 (2)의 충전율은 감소하며 태양전지의 전체 효율(Eff)도 함께 감소한다.

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (2)$$

$$Eff = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3)$$

여기서, V_{oc} 는 개방전압(open circuit voltage), J_{sc} 는 단락전류(short circuit current), V_{mp} 와 J_{mp} 는 최대 전력점에서의 전압과 전류이며, P_{in} 는 효율측정을 위하여 조사된 광원의 전력이다. 식 (3)에서와 같이 태양전지의 효율을 증가시키기 위해서는 J_{sc} , V_{oc} 및 FF 를 최대화하여야 하며, Fill Factor의 증가시키기 위해서 직렬저항을 감소시켜야 한다. 직렬저항 성분은 태양전지 구조나 전류의 흐름에 따라 달라진다.

2.2 접촉저항의 영향

태양전지의 직렬저항 성분은 전류의 흐름에 기인하므로 태양전지의 구조에 따라 차이가 있다. 본 논문에서는 PESC (Passivated Emitter Solar Cell)의 구조를 이용하여 태양전지를 제조한 후, 직렬저항 및 금속전극에 관하여 연구조사 하였다. 그림 2와 같은 PESC 태양전지의 구조에서 직렬저항의 성분은 그림 3과 같이 생각할 수 있다. 그림 3에서 R_m 은 금속전극에 의한 저항, R_e 는 도핑된 에미터 영역에 양방향 전류의 흐름에 의한 저항, R_b 는 기판의 저항, R_c 는 실리콘-금속의 접촉저항에 의한 저항 및 R_s 는 열처리된 Al층의 저항을 나타낸다.

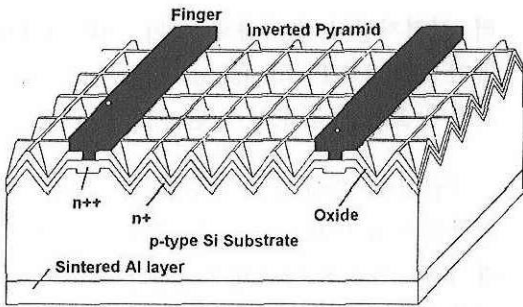


Fig. 2. The structure of PESC(Passivated Emitter Solar Cell)

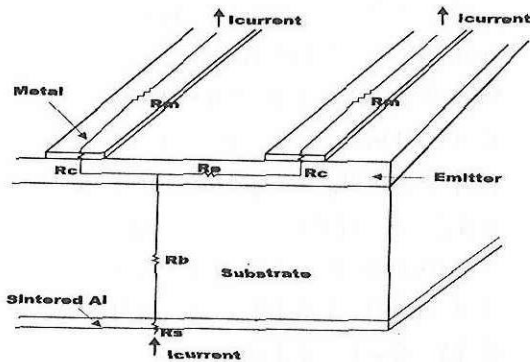


Fig. 3. The composition of series resistance on the PESC

직렬저항은 전류의 흐름에 따른 그림 3의 모든 저항성분들의 합으로,

$$R_{\text{series}} = R_m + R_c + R_e + R_b + R_s \quad (4)$$

으로 표시된다. 여기서 접촉저항 R_c 는 접촉면에서 불순물의 도핑농도, 금속과 실리콘의 일함수(work function)의 차이 등에 의하여 결정된다. 실리콘과 인으로 도핑된 n-type 실리콘 계면에서 접촉저항이 거의 없는 이상적인 ohmic 접합형성은 어려우며, 실리콘/금속 계면에서 전류에 흐름은 Schottky 이론으로부터 실리콘이 저농도($N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)로 도핑되었을 때는 열전자(thermion) 방출로, 고농도($N_D >$

10^{17} cm^{-3})로 도핑되었을 때는 전계(field) 방출로 구분할 수 있다. 어떤 경우든 전류의 흐름에 가장 크게 영향을 미치는 요소로는 금속과 실리콘의 일함수 차이로 일함수의 차이가 작을 수록 접촉저항은 감소하게 된다.[3, 4]

2.3 접합장벽용 금속

태양전지 표면의 금속전극은 표면에서의 빛의 반사 및 직렬저항 성분에 큰 영향을 준다. 빛의 반사를 줄이기 위해 금속전극의 면적은 최소화해야 하며, 발생된 전류를 외부의 부하로 전달하기 위하여 전류가 금속전극을 따라 흐를 때에 금속전극 물질은 전기전도도가 충분히 높아 금속전극의 자체 저항 성분에 의한 손실을 최소화하여야 한다. 따라서 실리콘 전면의 금속전극은 빛의 반사를 줄일 수 있으며 광에 의해 생성된 전류를 손실없이 흐를 수 있게 최적화된 단면적을 가져야 하며, 전류를 잘 수집하기 위하여 실리콘과 금속간에 전류의 흐름을 방해하지 않는 ohmic contact이 되어야 한다.

금속전극으로 많이 사용되는 주기율표 상의 3족 원소인 알루미늄(Al)은 p-type 실리콘의 기판 농도와 관계없이 ohmic 접촉을 형성한다. 그러나 n-type 실리콘은 실리콘의 도핑농도에 따라 일함수가 달라져 실리콘이 임의의 도핑농도 이상이 되었을 때 Al/Si 접촉이 ohmic contact이 된다. 즉, Al/Si ohmic contact은 실리콘의 도핑 농도가 $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 이상일 때 ohmic contact을 형성한다. [5] 그러나, Al은 3족 원소로 태양전지의 제조시 열처리 과정 및 동작온도가 상승할 때 Al이 실리콘 내부로 확산되어 태양전지가 단락(shunt)될 수 있다. 따라서 태양전지의 제조시 실리콘 n^+ 층과 금속전극이 직접 접촉할때는 금속의 실리콘으로의 확산을 방지하기 위하여

실리콘과 반응하지 않는 금속을 두 층 사이에 증착하며, 이 금속들을 접합장벽(contact barrier) 또는 확산장벽(diffusion barrier)이라 한다. 이와 같은 금속들로는 주로 Ti, W, TiN 등을 사용되었고, TiC, TiW, Cr, Ta, TiBx 등이 새로운 금속물질로 연구되고 있다. [6]

일반적으로 태양전지 제조에 사용되는 실리콘의 기판저항은 $0.2-10\Omega\text{cm}$ 이며, 인으로 강하게 도핑된 n^{++} 층은 도핑농도가 높기 때문에 금속과의 접촉시 낮은 일함수의 차이를 갖는다. n 형 실리콘과 금속의 종류에 따른 일함수의 차이를 표 1에 표시하였다. [5, 7]

Table 1. The height of schottky barriers on n-type silicon

Metal	Value of $\Phi_{Bn}(V)$	Silicide	Value of $\Phi_{Bn}(V)$
Al	0.66-0.76	CrSi ₂	0.59
Au	0.80	MoSi ₂	0.57
Cr	0.60	NiSi ₂	0.67
Mo	0.60	Pd ₂ Si	0.73
Ti	0.52	PtSi	0.85
W	0.65	TiSi ₂	0.60
—	—	WSi ₂	0.65

현재까지 고효율 태양전지의 제조를 위하여 사용되는 금속전극 시스템은 Ti/Pd를 진공증착한 후, 전기전도도가 높은 은(silver)을 전기도금(electroplating)한다. 이와 같은 금속전극 시스템은 낮은 제조가격과 신뢰성이 높은 것으로 알려져 있다 [1,8]. n 형 실리콘과 금속의 ohmic contact을 위하여 AT&T Bell Lab에서는 Ti/Pt/Au의 다층 금속시스템을 이용하였다. 즉, Ti는 실리콘과의 접착을 위하여, Pt는 barrier로 이용하였으며, 전기전도도 향상을 위하여 Au를 사용하였다. 고효율 태양전지의 경우는 전류의 수집과 이동 및 외부 부하와의 soldering을 고려하여 접착성이 좋은 Ag를 전

기전도물질로 사용하며, 실리콘의 접촉을 향상시키기 위하여 Ti를, 실리콘과 Ag사이의 barrier물질로 Pd를 주로 사용하여 왔다. 이때 사용되는 Pd와 Ti 막의 두께는 각각 500Å 정도로 증착한다. 이런 금속전극 시스템은 표 1과 같이 일함수의 차이와 각 금속의 갖는 금속의 전기전도도 및 증착방법을 고려하여, 금속전극 시스템을 결정한다. 각 금속이 갖는 저항 및 일함수와 그 밖의 특성은 표 2에 정리하였다. 표 1과 2에서 일함수를 고려할 때 본 논문에서는 금속의 barrier 물질로 기존의 Ti와 일함수의 차이가 적으며, 전도도가 우수한 Cr을 이용하였다.

Table 2. Characteristics of metal

Metal	symbol	melting point(°C)	Density g/cm ³	Resistivity 27 °C x10 ⁻⁶ ohm·cm	work function(eV)	Adherence to SiO ₂
Aluminum	Al	660	2.70	2.7	4.08	very high
Chromium	Cr	1890	7.20	12.3	4.40	very high
Gold	Au	1062	19.32	2.2	4.82	very high
Molybdenum	Mo	2610	10.22	5.5	4.20	high
Platinum	Pt	1769	21.45	10.5	5.34	low
Tantalum	Ta	2996	16.6	13.0	4.19	high
Titanium	Ti	1675	4.50	50	~4	very high
Tungsten	W	3370	19.3	10-15	4.52 (001) face	high

3. 실험 및 토의

태양전지 제조시 금속전극의 영향을 조사하기 위하여 그림 2의 PESC 태양전지를 표 3과 같이 제조하였다. 빛을 보다 많이 흡수하기 위하여 실리콘 표면을 texturing한 후 pn 접합을 형성하기 위하여 P₂O₅ 고체 소스를 이용하여 확산시켰다. 표면에서 재결합을 줄이기 위해 염소를 이용하여 산화막을 형성한 후, 태양전지 후면에서 전류의 수집효율을 향상시키기 위하여 고순도의 Al을 증착 및 고온의 열처리를 하여 후면전계(BSF)를 형성하였다. 전면전극을 형성하기 위하여 사진식각(photo lithography) 기술을 이용하여 실리콘과 접촉할 금속전극 영역을 정의하였다.

Table 3. Processing of the PESC cell

1. Texturing
2. Cleaning
3. Phosphorus diffusion - 200Ω/
4. Phosphosilica glass strip

5. Rear Al deposition
6. Alloy & Oxidation
7. Lithographic on the front
8. Oxide etching
9. Cr/Pd or Ti/Pd deposition
10. Lift off
11. Al rear metal deposition
12. Al sintering
13. Silver electroplating
14. Forming gas(4% H₂ + Ar) annealing
15. 효율 측정

표 3의 태양전지는 2 inch 실리콘 FZ, 0.3Ωcm의 기판 위에 단면적이 4cm²인 2개의 태양전지를 동시에 제조하였다. 실험시간을 단축시키기 위하여 공정 1의 texturing과정을 생략하여, polishing된 실리콘을 이용하였다. 이와 같은 제조된 태양전지는 표면에서 빛의 반사율이 높기 때문에, 단락전류밀도는 낮으나 공정분석용으로 유용한 구조이다.

금속전극의 종류에 따른 영향을 연구조사하기 위하여 한개의 태양전지는 Ti을 다른 태양

전지는 Cr을 각각 증착하였다. 이 때 증착되지 않은 태양전지는 유리기관으로 덮어 증착이 되지 않게 하였다. 두개의 태양전지의 차이는 barrier금속으로 Cr 또는 Ti를 사용한 것을 제외하고는 인의 확산 및 광생성 전류를 수집하는 Ag의 전기도금 등 다른 조건들은 모두 동일하다.

금속전극은 전극의 단면적에 의한 전류의 흐름과 직렬저항의 영향을 조사하였다. 그림 4와 같이 전극폭이 $13\mu\text{m}$ 일때 태양전지는 직렬저항이 $0.41\Omega\text{cm}^2$ 으로 fill factor는 66.9%이었으며, 전극폭이 $23\mu\text{m}$ 일때 직렬저항은 $0.18\Omega\text{cm}^2$ 로 감소하며 fill factor는 81.9%로

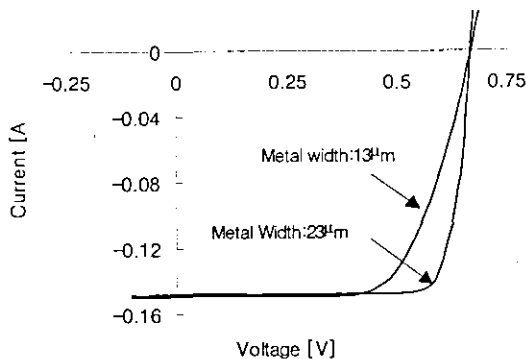


Fig. 4 The series resistance effect according to the front metal width

매우 높은 수치를 갖으며, 전극표면적의 증가로 인한 빛의 반사증가로 단락전류는 약간 낮아진다.

충분히 넓은 전극면적을 가지며 제조된 PESC 태양전지의 결과를 표 4에 정리하였다. 표 4와 같이 서로 다른 일함수를 갖는 금속을 barrier 금속으로 사용하였을 때, Cr과 Ti의 일함수 차이는 약 0.08eV 는 무시할 수 없다.

[3] 즉 일반적으로 접촉저항을(contact resistivity)는 실리콘의 도핑농도와 금속의 일함수에 의하여 결정된다. 그러나 접촉저항의 중요 요소중의 하나는 금속자체의 저항으로 무시할 수 없는 성분이다. 실리콘/금속 계면의 접촉저항은 도핑농도와 일함수의 차에 의하여 결정되는 저항성분과 금속자체의 저항성분으로 생각할 수 있다. 접촉전극 물질로 Cr/Si의 일함수 차가 Ti/Si보다 크므로 접촉저항은 크고 태양전지 제조시에 직렬저항이 높을 것으로 예상된다. 그러나 전기전도도가 우수한 Cr을 이용하여 태양전지를 제조할 때, 접촉전극으로 Ti를 사용한 태양전지보다 낮은 직렬저항을 갖는다. Cr과 Ti를 접촉전극으로 사용하였을 때 태양전지의 효율변화는 미미하나, 고효율 태양전지의 제조시는 중요한 요소중의 하나이다.

Table 4. The result of PESC using different metal contact system

ID	Voc	Jsc	FF	Rs	Eff	Metal System
ec2-2b	650.6	25.2	81.9	0.250	13.44	Cr/Pd/Ag
ec2-2bb	649.4	25.1	80.6	0.266	13.15	Ti/Pd/Ag

4. 결 론

고효율 태양전지의 제조를 위한 금속전극은 외부부하로 광생성 전류를 전달하기 위한 통로로서의 역할을 하며, 그 자체로도 태양전지의 변수에 영향을 미친다. 즉, 금속전극은 생성된 전류가 손실없이 흐를 수 있게 충분한 단면적을 가져야 하며, ohmic 접촉시 일함수의 차이가 적어 접촉저항을 줄여야 한다. 접촉저항이 증가되면 태양전지는 직렬저항이 증가하게 되어 충전율이 작아지게 되며, 효율이 감소하게 된다.

태양전지의 금속전극은 열처리 과정에서 실리콘과 반응하여 실리사이드가 형성되어 순수한 금속의 성질과 다른 특성을 갖는다. 따라서 기존의 전극물질로 사용하던 Ti과 일함수가 비슷하며 전기전도도가 우수한 Cr을 전극의 barrier 물질로 사용했을 때, 열처리 과정을 통하여 일함수가 오히려 작은 CrSi₂가 형성되어 직렬저항이 감소되며 충전율이 향상되었다. 그밖에 태양전지의 제조시 사용될 수 있는 전극물질로 일함수가 기존의 Ti과 비슷하며, 전기저항이 낮은 Molybdenum(Mo) 및 Tantalum(Ta) 등을 이용할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] L. D. Partain Ed., "Solar cells and their applications", John Wiley & sons Inc., pp. 2-22, 1995.
- [2] M. Wolf, "Metallization for large area solar cells", 15th IEEE Photovoltaic specialists conference, p. 506, 1981.
- [3] D. K. Schroder, "Solar cell contact resistance - A review", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED31, No. 5, p. 637, 1984.
- [4] B. G. Streetman, "Solid State Electronic Devices", Prentice-Hall International Inc., pp. 184-190, 1990.
- [5] O. D. Trapp, R. A. Blanchard, L. J. Lopp and T. I. Kamins, "Semiconductor Technology Handbook", 1985.
- [6] S. P. Murarka, "Metallization", Butterworth-Heinemann, pp. 1-12, 1993.
- [7] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", pp. 245-310, 1981.
- [8] R. B. Campbell and A. Rohatgi, "Investigation of contact metallization systems for solar cells", J. Electrochem. Soc. , p. 2702, vol. 127, 1980.