

## 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위한 도금법으로 형성한 Ni/Cu 전극에 관한 연구

김 범호<sup>1)</sup>, 최 준영<sup>2)</sup>, 이 은주<sup>3)</sup>, 이 수홍<sup>4)</sup>

### Investigation of Ni/Cu Contact for Crystalline Silicon Solar Cells

Bumho Kim, Junyoung Choi, Eunjoo Lee, Soohong Lee

**Key words** : Nickel(니켈), Copper(구리), Electroplating(전해도금), Electroless plating  
(무전해도금), Crystalline silicon(결정질 실리콘), Solar cells(태양전지)

**Abstract** : An evaporated Ti/Pd/Ag contact system is most widely used to make high-efficiency silicon solar cells, however, the system is not cost effective due to expensive materials and vacuum techniques. Commercial solar cells with screen-printed contacts formed by using Ag paste suffer from a low fill factor and a high shading loss because of high contact resistance and low aspect ratio. Low-cost Ni and Cu metal contacts have been formed by using electroless plating and electroplating techniques to replace the Ti/Pd/Ag and screen-printed Ag contacts.

Ni/Cu alloy is plated on a silicon substrate by electro-deposition of the alloy from an acetate electrolyte solution, and nickel-silicide formation at the interface between the silicon and the nickel enhances stability and reduces the contact resistance. It was, therefore, found that nickel-silicide was suitable for high-efficiency solar cell applications. The Ni contact was formed on the front grid pattern by electroless plating followed by annealing at 380~400°C for 15~30 min at N<sub>2</sub> gas to allow formation of a nickel-silicide in a tube furnace or a rapid thermal processing(RTP) chamber because nickel is transformed to NiSi at 380~400°C. The Ni plating solution is composed of a mixture of NiCl<sub>2</sub> as a main nickel source.

Cu was electroplated on the Ni layer by using a light induced plating method. The Cu electroplating solution was made up of a commercially available acid sulfate bath and additives to reduce the stress of the copper layer. The Ni/Cu contact was found to be well suited for high-efficiency solar cells and was successfully formed by using electroless plating and electroplating, which are more cost effective than vacuum evaporation.

In this paper, we investigated low-cost Ni/Cu contact formation by electroless and electroplating for crystalline silicon solar cells.

## 1. 서론

전세계 태양전지 시장은 1998년 이후 년 평균 35% 이상으로 폭발적으로 증가하고 있다. 2003년도 시장은 742MW로 약 70억불 이상의 시장으로 성장하였고 2010년에는 200~300억불의 시장을 형성할 것으로 기대되고 있다. 이제 태양전지는 에너지원으로서 사용하느냐 마느냐 문제가 아니라 얼마나 빨리 세계의 에너지 문제를 해결할 수 있는 주요 대안으로 성장하느냐의 문제가 되었다. 아

- 
- 1) 세종대학교 전략에너지개발사업단  
E-mail : pdengann@sju.ac.kr  
Tel : (02)3408-3879 Fax : (02)3408-4157
  - 2) 세종대학교 전략에너지개발사업단  
E-mail : jychoi@sju.ac.kr  
Tel : (02)3408-3879 Fax : (02)3408-4157
  - 3) 세종대학교 전략에너지개발사업단  
E-mail : eunjoo@sju.ac.kr  
Tel : (02)3408-3879 Fax : (02)3408-4157
  - 4) 세종대학교 전략에너지개발사업단  
E-mail : shl@sejong.ac.kr  
Tel : (02)3408-3726 Fax : (02)3408-3329

직은 기존의 주요 에너지원에 비해서 생산량이 적은 관계로 생산단가는 훨씬 비싸다는 단점에도 불구하고 앞에서 언급한 여러 가지 장점으로 인해서 시장이 계속 증가하고 있다. 시장의 성장에 따라서 발전단가가 계속 내려가고 기술개발 경쟁이 가속화 되면서 또 시장이 성장하는 시너지 효과를 보여 주고 있다.<sup>(1),(2)</sup>

현재 실리콘계 태양전지의 한계로는 빛의 투과손실, 양자손실, 전자-정공의 재결합 손실, 불완전한 P-N접합에 의한 손실, 태양전지 표면의 반사손실, 전류전압특성에 기인하는 손실 등으로 인해 에너지 변환효율을 낮추는 것으로 알려져 있다. 변환효율의 개선은 이러한 손실이 태양전지의 어느 부분에서 일어나는지 조사하여, 태양전지의 구조설계와 공정개선에 의해서 손실을 최소화 할 수가 있다. 특히 실리콘 태양전지는 표면의 금속전극에 의해 입사되는 태양광의 shading loss가 필연적으로 존재하고 전극과 기판의 접촉 불량, 전극 소재의 저항 손실 등이 태양전지의 효율을 낮추는 factor로 작용한다.

스크린 프린팅 태양전지는 전극형성방법이 간단하고 대량생산에 적합하기 때문에 대부분의 태양전지가 이러한 방식으로 생산되고 있다. 단점은 전극물질이 순수한 은이 아니라 glass frit성분을 포함하고 있기 때문에 비저항이 크다. 또한 실제 실리콘과 접촉하는 은의 면적이 작고 전극형성 중에 전극 하부에 있는 도핑농도가 높은 에미터 부분에 일부 에칭이 일어나기 때문에 전극저항이 크다는 단점도 있다.<sup>(3)</sup>

고효율의 태양전지를 제작하기 위해서는 전극의 형성이 매우 중요하다. 일반적으로 고효율 실리콘 태양전지의 전극은 증착법(evaporation)으로 형성하는 Ti/Pd/Ag를 사용한다. 이와 같이 형성하는 전극은 변환효율을 높여주는 하지만 진공장비를 사용하고, 전극 재료 자체가 매우 고가인 점을 감안하면 태양전지 제작 비용을 높이는 주요 요인 중 하나라 할 수 있다. 따라서 값이 저렴하면서도 태양전지의 성능을 그대로 유지시킬 수 있는 우수한 전극 형성 방법 및 재료를 개발하는 것이 필요하다.

태양전지 전극 형성 방법에는 위와 같은 증착법 외에도 스퍼터링, 스크린 프린팅, 도금법 등이 있다. 이와 같은 전극을 형성하는 여러 가지 방법 중에 도금법(plating)은 제작이 용이하고 저렴하며, 대량 생산이 가능할 뿐만 아니라 형성되는 금속의 순도가 높아 다양한 전자 제품 제작에 적용되고 있다. 특히 Ni과 Cu는 도금법으로 쉽게 형성이 가능한 재료로서 각종 전자제품 제작에 널리 적용되고 있으며, 태양전지 분야에서는 무전해 도금방법으로 BCSC(Buried contact solar

cell)의 합물 전극에 적용되어 그 성능을 입증한 바 있다.<sup>(4)</sup>

Ni은 약 400~600 °C에서 열처리한 경우 Nickel silicide(NiSi<sub>2</sub>)를 형성하여 실리콘 기판과 Cu 전극 사이에서 접착력이 좋게 하기 때문에 기판과 전극의 기계적 및 전기적 특성을 향상시킨다. 또한 Cu가 기판으로 확산되는 것을 막아주는 역할을 한다. 또한 NiSi<sub>2</sub>의 저항은 약 14 μΩ·cm로서 TiSi<sub>2</sub>(13-16 μΩ·cm)와 유사하다. Cu의 경우 저항이 약 1.67 μΩ·cm로 매우 낮기 때문에 전극으로 적합하고, 전기 도금법을 적용하여 원하는 두께로의 형성이 용이하다.<sup>(5),(6)</sup> 또한 Ni, Cu는 Ti, Pd, Ag 등의 금속에 비해 매우 저렴하여 태양전지 제작에서 공정비용을 줄일 수 있다. Ni/Cu 전극 형성 후에는 Ag로 도금법을 이용하여 형성하면 전극 passivation 효과도 얻을 수 있다.

본 논문에서는 고효율 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위하여 도금법을 이용한 Ni/Cu 전극의 형성 과정과 그 특성에 대해서 알아보기로 한다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용된 단결정 실리콘 웨이퍼는 붕소(Boron)가 도핑된 p-type으로, 비저항이 0.1~0.9 Ω·cm이고, 3.3 X 3.3 cm<sup>2</sup> 크기를 가진다. 기판은 RCA I, RCA II 기법으로 세정한 후, HF에 수 초 동안 담가 표면에 생긴 자연산화막(native oxide)를 제거한다.

기판 위에 n+ emitter를 형성해주기 위해 phosphorous solid source를 사용하여 conventional furnace에서 915°C, 1시간 동안 diffusion 해주었다. 공정은 N<sub>2</sub> 분위기에서 진행되었으며, 이 공정조건은 면저항이 약 20~22 Ω/sq.(avg.)인 조건이다. Ni layer는 실리콘 웨이퍼의 면저항에 따라 그 특성이 달라지는데 본 실험에서는 면저항을 일정하게 하여 실험 변수를 최소화 하였다.

### 2.1 Mask patterning

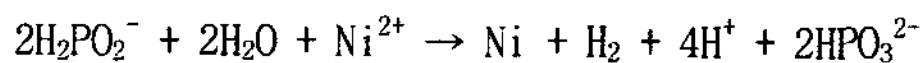
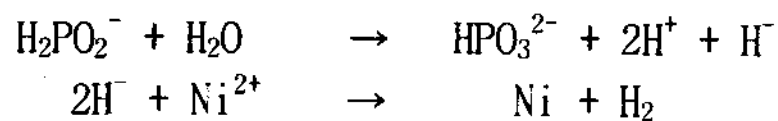
Ni/Cu 전극을 형성하기 위해서 mask 역할로 Photo Resist(PR)을 사용하였고, 이를 도포한 후 사진식각기술(Photolithography)을 이용하여 patterning을 해주었다. 이는 기존의 mask로 사용되었던 SiO<sub>2</sub>를 대체한 것이며, 알칼리성의 Ni 무전해도금 수용액에 담가도 아무런 문제가 없음을 확인하였다.

### 2.2 Ni seed layer formation

전기적인 특성 면에서 무전해 Ni 도금 방법은

실리콘 기판 위에 넓은 면적의 Ohmic contact를 만들기 위한 저가의 방법으로 사용되어왔다. 형성된 Ni 막은 Cu가 Si 내로 확산하여 소자의 성능을 저하시키는 것을 막는 barrier의 역할을 한다. Ni 무전해도금 중에 P, B와 같은 불순물이 함유된 경우 불순물의 함량에 따라 이후의 열처리 공정에서 불순물이 실리콘 내부로 도핑되어 소자의 전기적 특성에 영향을 주게 된다. Ni 무전해도금 막의 특성은 차아인산염(hypophosphite)를 사용하여 얻어지는 phosphorus의 함량에 의해 결정된다. 10 wt% 이상의 phosphorus 함량을 갖는 alloy는 우수한 corrosion resistance와 high hardness의 특성을 갖는다. 또한 높은 온도에서의 annealing 공정 동안 impurity는 실리콘 표면으로 도핑될 것이며, 실리콘의 conductivity type과 plating bath의 선택에 의존하여 ohmic 또는 rectifying contact을 형성한다.<sup>(7)</sup>

Ni 무전해도금 수용액은 염화니켈(Nickel Chloride, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)을 주요 성분으로 하고, 환원제로 차아인산나트륨(Sodium hypophosphite, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)을, 착화제로 트리암모늄 구연산염(Triammonium citrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)을 사용하였다. 이것은 Ni<sup>2+</sup>와 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온의 catalytic oxidation-reduction reaction을 이용하기 위한 용액 조성이다. 화학 반응은 다음의 2 단계로 이루어진다.



이와 같은 반응을 일으키는 수용액에서 증착될 무전해 Ni 도금막의 두께를 약 1 $\mu$ m로 예상하고, Table 1과 같은 공정변수를 두고 실험하였다. 수용액의 pH는 8.5 이상 9.0 이하로 유지하였다.

Table 1 Ni 무전해도금의 공정변수

온도	80 $^{\circ}$ C	85 $^{\circ}$ C	90 $^{\circ}$ C		
Dipping time	1분	2분	3분	4분	5분

### 2.3 Cu contact formation

초기 도금의 조건은 비교적 묽은 copper sulfate solution을 이용하였으며 이후 도금속도나 막질 개선 또는 전류밀도 증가를 위해 용액의 농도를 조절할 계획이며, solution의 교반은 형성되는 Cu 막에 대한 영향을 배제하기 위해 실시하지 않았다.

전극의 두께가 10 $\mu$ m임을 가정하였을 때 형성

되는 electroplating Cu의 선폭을 약 20 $\mu$ m으로 예상하고 전해도금을 하였다.

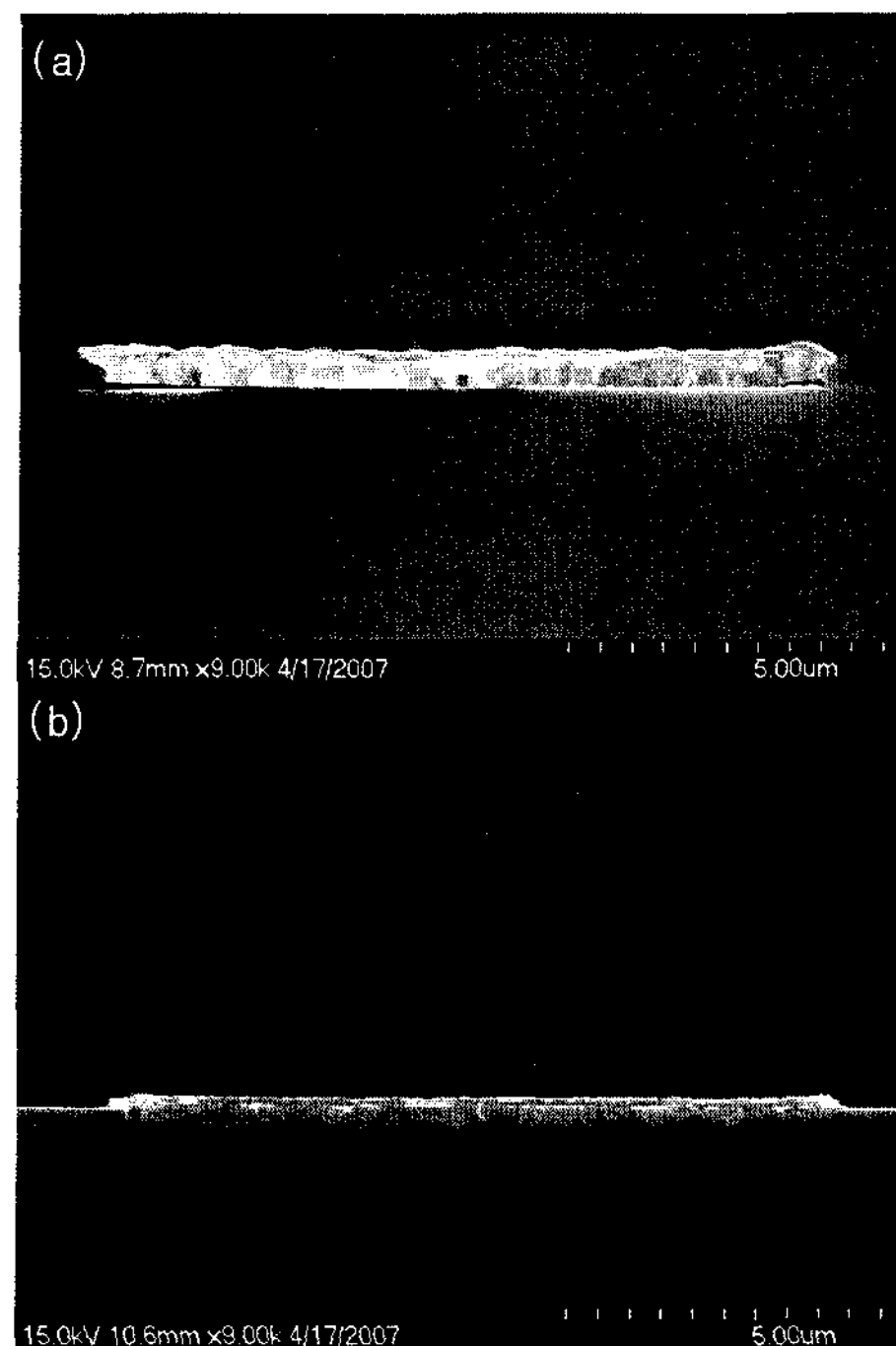
Cu 전해도금 용액은 황산구리염(Cupric sulfate, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)와 황산(Sulphuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 섞은 수용액을 사용하였고 실험 공정변수는 Table 2와 같다.

Table 2 Cu 전해도금의 공정변수

전류밀도	100 mA/cm <sup>2</sup>	150 mA/cm <sup>2</sup>	200 mA/cm <sup>2</sup>	
Dipping time	5분	10분	15분	20분

### 3. 결과

아래 Picture. 1은 PR mask로 patterning 한 단결정 실리콘 기판 위에 Ni 무전해도금한 것과 PR을 제거하고 열처리한 후의 기판을 SEM으로 관찰한 것이다.

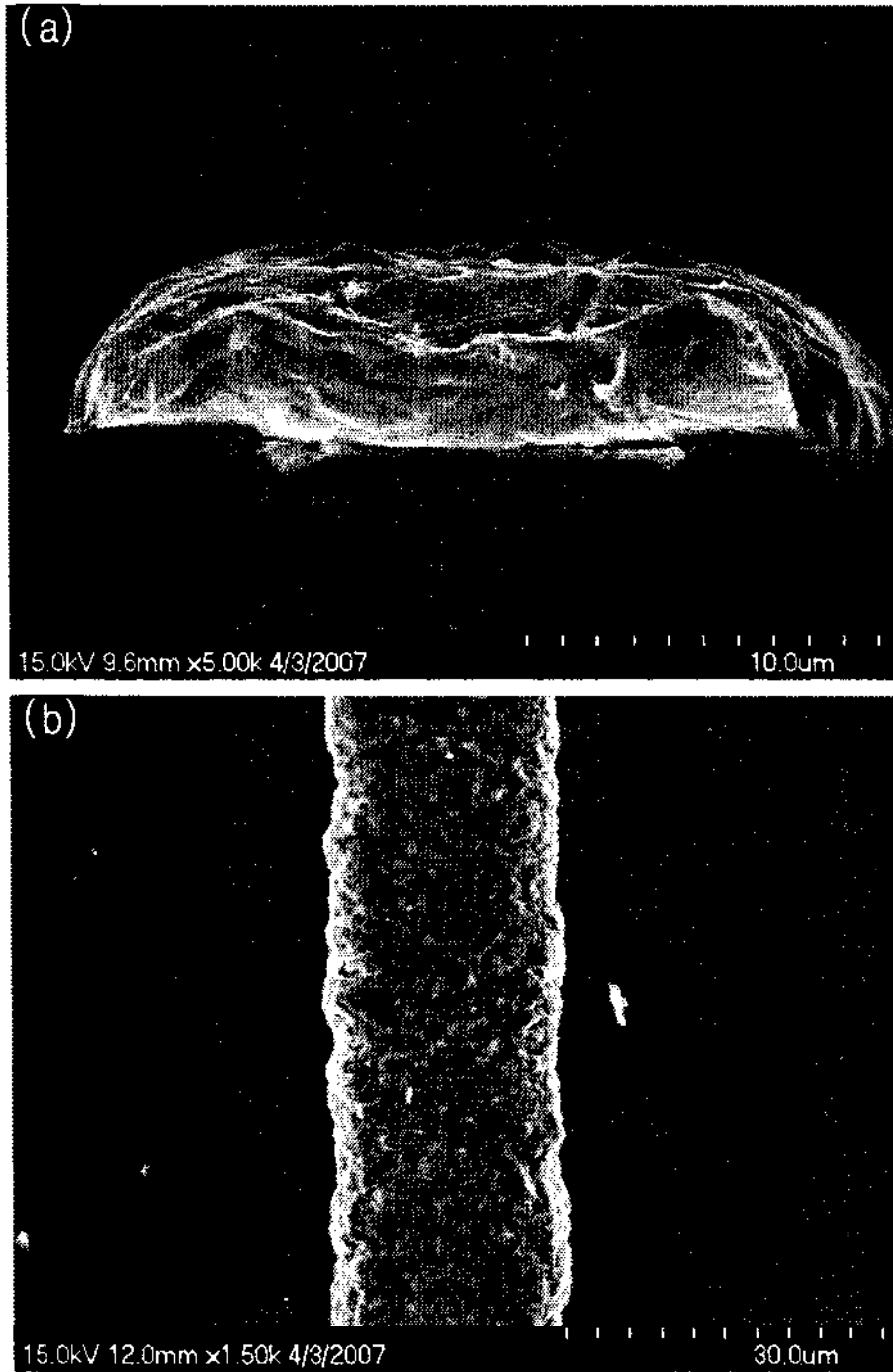


Picture. 1 (a) PR mask patterning한 후에 Ni 무전해도금막을 형성한 실리콘 기판, (b) PR mask를 제거하고 열처리한 실리콘 기판 (X 9,000)

Ni 무전해도금 막은 조성된 수용액에서 80 $^{\circ}$ C, 3분간 진행했을 때 1 $\mu$ m 정도의 두께를 형성하여 Table 1의 공정변수 중 가장 좋은 결과를 보였고, 이 조건으로 실험한 기판을 PR mask 제거 후 RTP로 400 $^{\circ}$ C에서 5분간 열처리 해주었다. 그 결과 Ni과 Si 계면 사이에 Nickel silicide(NiSi<sub>2</sub>)가 형성되었고, 이는 형성된 Ni 무전해도금 막이 Cu가 형성되기 위한 seed layer로서의 역할을 함

은 물론 Cu가 Si 내로 확산하여 소자의 성능을 저하시키는 것을 막는 barrier의 역할을 할 수 있음을 의미한다.

형성된 Ni seed layer 위에 Cu를 전해도금법을 이용하여 전극을 형성하였다. 기판을 (-)극에, Cu plate를 (+)에 걸어 수용액에 담근 후 기판 전면에 할로겐 램프를 쬐어주면서 전류를 흘리면 Cu 전극이 형성되는데, 아래 Picture. 2가 그 결과이다.



Picture. 2 (a) Ni seed layer가 형성된 기판 위에 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 10분간 형성한 Cu 전극 단면 (X 5,000)  
(b) 같은 조건에서의 전극 표면 (X 1,500)

Cu 전극을 형성하고 400°C에서 30분간 열처리를 해준 결과, 선폭은 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 10분 이상 형성한 전극이 20μm 정도로 균일하게 형성되었다. 하지만 전류밀도가 200 mA/cm<sup>2</sup>가 되면 Cu 전극의 조밀도가 떨어지면서 기판 cutting 시 Cu 전극이 쉽게 떨어지는 결과를 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 저가격이면서 고효율인 단결정 실리콘 태양전지를 제작하기 위하여 Ti/Pd/Ag 대신 도금법을 사용하여 Ni/Cu 전극을 여러 조건에서 형성하였다. 그 결과 약 1μm의 Ni seed layer의 실리콘 기판을 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 약 20

μm의 선폭을 가지는 전극이 형성됨을 알 수 있었다. 또한 이것은 전해도금법으로 형성되는 전극의 단면 모양이 반원형이라기 보다는 타원형에 가깝다는 것을 알 수 있다.

Grid 단면 관찰을 위해 Cu 전극까지 형성하고 기판 cutting 시 grid가 기판에서 깨끗하게 분리되었다. 이러한 현상은 optical microscope를 통해 간단하게 관찰한 결과 Cu/Ni의 계면보다는 주로 Ni/Si의 계면의 접착력이 부족한 것을 알 수 있었다. 따라서 실리콘 기판과 Ni/Cu 전극간의 adhesion을 향상시키기 위해 적절한 열처리가 필요하고, 이것은 Ni이 Cu와 Si 간의 seed layer 및 diffusion layer로 작용하기 위한 최소 온도 및 시간을 찾는 것이 필요하다는 결론인데 본 실험에서는 최종 열처리를 N<sub>2</sub> 분위기에서 400°C, 30분의 조건으로 수립하였다.

#### 후기

본 연구는 서울시 전략산업 혁신 클러스터 육성 지원사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] J. Zhao, A. Wang, M. Green and F. Ferrazza, Appl. Phys. Lett., vol.73, 1998, p.1991
- [2] Paul D. Maycock, "Photovoltaic Technology, Performance, and Cost1995-2010", January 2000.
- [3] Mohamed M. Hilali, Ajeet Rohatgi, Chandra Khadilkar, Steve Kim, Tung Pham, Jalal Salami, Aziz Shaikh, Srinivasan, "Understanding and development of Ag pastes for silicon solar cells with high sheet-resistance emitters", 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference 7-11, 2004, pp.1300-1303
- [4] 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 Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001
- [5] S. P. Murarka, in "Silicides for VLSI applications" (Academic press, 1993), p.78
- [6] Yaozhi Huand Sing Pin Tay, J. Vac. Sci.Technol. A16(3), 1998, p.1820
- [7] "Electroless Ni plating on n- and p-type porous Si for ohmic and rectifying contacts", Dhar, S.; Chakrabarti, S, Semiconductor Science and Technology, vol.11, no.8, pp. 1231-4, Date: Aug. 1996