

# Ni/Cu 금속 전극이 적용된 결정질 실리콘 태양전지의 Ni silicide 형성의 관한 연구

이지훈, 조경연, 이수홍  
세종대학교 전략에너지 연구소

## Investigation of Ni Silicide formation for Ni/Cu contact formation crystalline silicon solar cells

Ji-hun Lee, Kyeong-yeon Cho, Soo-hong Lee  
Sejong Univ. Strategic Energy Research Institute

**Abstract :** The crystalline silicon solar cell where the solar cell market grows rapidly is occupying of about 85% or more. high efficiency and low cost endeavors many crystalline silicon solar cells. the fabrication processes of high-efficiency crystalline silicon solar cells necessitate complicated fabrication processes and Ti/Pd/Ag contact, however, this contact formation processed by expensive materials. Ni/Cu contact formation is good alternative. in this paper, according to temperature Ni silicide makes, produced Ni/Cu contact solar cell and measured conversion efficiency.

**Key Words :** Ni silicide, electroless Ni plating, Ni/Cu contact, solar cells

### 1. 서 론

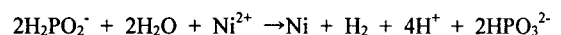
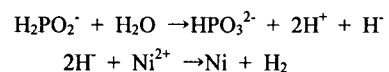
태양전지 시장이 급속히 성장 하는 가운데 결정질 실리콘 태양전지가 약 85%이상을 차지하고 있다.[1] 이러한 결정질 실리콘 태양전지는 고효율 및 저가화를 위해서 많은 노력을 기울이고 있다. 이의 따른 고효율 및 저가화 방안으로 금속 물질 및 전극 형성의 관한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 일반적인 고효율 실리콘 태양전지의 전극은 evaporation으로 Ti/Pd/Ag 사용 하고 있다. 하지만 이러한 방법은 전극 물질이 매우 비싸고, 공정 시간이 길다는 단점을 가지고 있기 때문에 상용화 태양전지로서는 부적합 하다. 따라서 전극 물질이 저가이며 태양전지의 성능을 유지 할 수 있는 우수한 전극 형성 방법이 필요 하다. Ti/Pd/Ag 전극을 대체 할 수 있는 전극이 도금을 이용한 Ni/Cu 전극이다.[2] Cu의 경우 Ag 보다 약 120배 이상 저가 이고, 또한 전기전도도가  $0.596 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 Ag  $0.63 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$  와 유사 하다. 또한 seed layer로 사용 되는 Ni의 경우 Ti 보다 약 3배 정도 저가 이며, 도금법으로 공정의 편리함을 가지고 있다.[3,4]

Ni/Cu 금속이 적용된 태양전지에서 Ni은 Cu의 diffusion barrier로 사용되는 것뿐만 아니라 Silicide(NiSi)를 형성하여 실리콘 기판과 기계적 및 전기적 특성을 향상 시키는 중요한 요소 중 하나이다. Ni silicide는  $\text{Ni}_2\text{Si}(200 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C})$ ,  $\text{NiSi}(300 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C})$ ,  $\text{NiSi}_2(700 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C})$ 로 열처리 온도에 따라 순차적으로 변화 하며  $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{약 } 24 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $\text{NiSi}(14 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $\text{NiSi}_2(50 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ 의 비저항을 가지므로 Ti silicide인  $\text{TiSi}_2(13 \sim 16 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ 와  $\text{NiSi}(14 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ 와 유사하다는 것을 알 수 있다.[5,6] Ni은 Silicide 형성시 Si 소모하면서 Si 계면으로 확산 되어 지는데 적절한 면저항의 형성과 Ni Silicide의 깊이를 최적화 하는 것이 필수 적이라고 할 수 있다. 본 논문에서는 electroless Ni plating을 이용하여 Ni

silicide(NiSi)를 형성하고 열처리 온도에 따라 깊이를 최적화 하여 Ni/Cu 전극이 적용된 태양전지를 제작 하였다.

### 2. 실험

본 실험에서는 Boron이 doping된 P-type, 결정방면 (100), 비저항  $0.2 \sim 0.6 \Omega \cdot \text{cm}$ , 크기  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ , 두께  $500 \sim 550 \mu\text{m}$ 인 CZ wafer를 사용하였다. 먼저 기판을 RCA 1-11 기법으로 Cleaning 공정을 거친 후, Diluted HF 용액에 수 초 동안 담구어 표면에서의 불순물 및 자연 산화막(native oxide)를 제거한다. 세정된 wafer를 phosphorous solid source를 사용하여 conventional diffusion furnace에서 약  $50 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 가지는 emitter를 형성한다. BOE(Buffered Oxide Etch)를 이용하여 PSG를 제거 후 Conventional oxidation furnace에서 약  $1100\text{\AA}$ 의 두께를 갖는 산화막을 형성한다. 후면 전극 및 BSF를 형성하기 위하여 후면 Aluminum을 screen printing으로 형성한다. Photolithography으로 mask aligner를 이용하여 mask pattern을 형성한다. Electroless Ni plating은  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  ion의 산화-환원 반응을 이용한 것이다. 그의 따른 화학 반응은 다음과 2단계로 이루어진다.

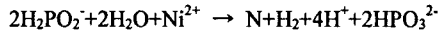


electroless Ni plating 형성과정은 4가지 단계를 거친다.

(1)실리콘 표면에  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  ion등의 반응물질확산

(2)실리콘 표면에 반응 물질 흡착

(3)표면에서 화학적 반응



(4)표면으로부터 반응물질( $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^+$ ) 탈착

(5)반응물질들이 표면으로부터 떨어져 확산

이와 같은 반응성 갖는 수용액에서 electroless Ni plating으로 Ni을 약 1~2 $\mu\text{m}$  두께로 형성하기 위하여 85 $^\circ\text{C}$ 에서 10분간 수용액에서 형성 시켰으며, 수용액의 ph 8.5 이상 8.7 이하로 ammonia solution 이용 하였다. 도금된 Ni막을 RTP(Rapid Thermal Process)를 이용하여 Ni silicide를 형성하기 위해서 sintering 해주었다. Ni silicide 온도의 따른 변수는 표1과 같다.

표1. Ni silicide 형성의 따른 온도 및 시간

Temp	360 $^\circ\text{C}$	370 $^\circ\text{C}$	380 $^\circ\text{C}$	390 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$
Time	20min	20min	20min	20min	20min

Ni silicide가 형성된 기판의 조직을 관찰 하였으며, 가장 잘 형성이 된 Ni silicide 위에 전류 밀도 100mA, 10min 동안 electro Cu plating으로 Cu를 형성 하였으며, 완성된 Cell를 solar simulator를 이용하여 변환 효율을 측정 하였다.

### 3. 결과 및 검토

Ni silicide 온도의 따른 변수를 각각 SEM image를 통하여 분석 하였으며, 380 $^\circ\text{C}$ 에서 가장 좋은 Ni Silicide를 형성을 하는 확인 할 수 있었다. 그림1)은 380 $^\circ\text{C}$ 에서 20min간 sintering 해주었을 때의, SEM image 단면도 이다. 그림1)를 보면 Si 계면 밑으로 Ni<sub>2</sub>Si와 NiSi가 약 0.3~0.4 $\mu\text{m}$ 의 깊이로 형성 되었으며, 면 저항이 50  $\Omega/\text{sq}$ 일 때 접합 깊이는 약 0.5 $\mu\text{m}$ 이므로 shunting path를 형성하지 않으면서 접촉저항이 낮은 NiSi가 형성 되었다. 또한 그림 2)를 보면 Ni 막이 1~2 $\mu\text{m}$  두께로 형성 된 것을 알 수 있다.

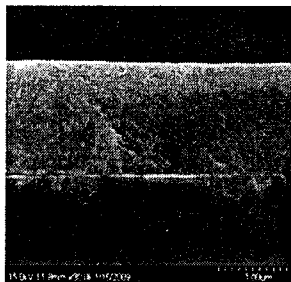
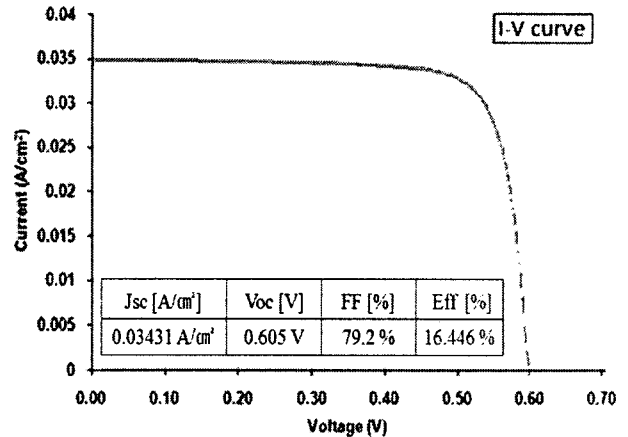


그림 1. RTP로 380 $^\circ\text{C}$ 에서 20min간 sintering된 Ni silicide SEM image



그림 2. electroless plating으로 형성된 Ni막 SEM image

Ni/Cu 순서대로 전극을 형성 한 후 solar simulator를 이용하여 16.446%의 변환 효율을 갖는 태양 전지를 제작 하였다.



### 4. 결론

본 논문에서는 고효율 태양전지에서 사용되는 Ti/Pd/Ag 금속 전극을 저가 이면서 고효율 태양전지를 제작 할 수 있는 Ni/Cu 금속 전극을 이용하여 태양전지를 제작 하였고, Ni/Cu 금속 전극 형성의 중요한 요소 중 하나인 Ni Silicide를 분석 하여 16.446%의 변환 효율을 얻는 태양전지를 제작 하였다.

### 감사의 글

본 연구(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구 결과입니다.

### 참고 문헌

- [1] Photon consulting. 2008
- [2] D. S. Kim, E. J. Lee and S. H. Lee "Low cost contact formation of high-efficiency crystalline silicon solar cells by plating" Journal of the Korean Physical Society, Vol. 46, No. 5, May 2005, pp. 1208~1212
- [3] LIME 현물시세, LBMA 귀금속 시세
- [4] 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
- [5] E. G. Colgan, M. MAenpaa, M. Finetti and MA. Nicolet, "Electrical characteristics of thin Ni<sub>2</sub>Si, NiSi and NiSi<sub>2</sub> layers grown on silicon", J.Electron. Mater. 12 (1983) 413
- [6] Yaozhi Hu and Sing Pin Tay " Spectroscopic ellipsometry investigation of nikel silicide formation by rapid thermal process" J. Vac. Sci. Technol. A 16(3), May/June 1998