

결정질 실리콘 태양전지에 적용될 Light-induced plating 을 이용한 Ni/Cu 전극에 관한 연구

김민정*, 이수홍**

*세종대학교 전략에너지연구소(mjk@sju.ac.kr), **세종대학교 전략에너지연구소(shl@sejong.ac.kr)

The Research of Ni/Cu Contact Using Light-induced Plating for Crystalline Silicon Solar Cells

Kim, Min-Jeong*, Lee, Soo-Hong**

*Strategic Energy Research Institute, Sejong University(mjk@sju.ac.kr),

**Strategic Energy Research Institute, Sejong University(shl@sejong.ac.kr)

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 solar cells. The fabrication process of high efficiency crystalline silicon solar cells necessitate complicated fabrication processes and Ti/Pd/Ag contact. This metal contacts have only been used in limited areas in spite of their good stability and low contact resistance because of expensive materials and process. Commercial solar cells with screen-printed solar cells formed by using Ag paste suffer from low fill factor and high contact resistance and low aspect ratio. Ni and Cu metal contacts have been formed by using electroless plating and light-induced electro plating techniques to replace the Ti/Pd/Ag and screen-printed Ag contacts. Copper and Silver can be plated by electro & light-induced plating method. Light-induced plating makes use the photovoltaic effect of solar cell to deposit the metal on the front contact. The cell is immersed into the electrolytic plating bath and irradiated at the front side by light source, which leads to a current density in the front side grid.

Electroless plated Ni/ Electro&light-induced plated Cu/ Light-induced plated Ag contact solar cells result in an energy conversion efficiency of 16.446 % on $0.2\sim 0.6 \Omega\cdot\text{cm}$, $20 \times 20 \text{ mm}^2$, CZ(Czochralski) wafer.

Keywords : Nickel, Copper, Silver, Electroless Plating, Light-induced plating, Silicon Solar cells

기 호 설 명

CZ	: Czochralski
RTP	: Rapid Thermal Process
SEM	: Scanning Electron Microscopy
FF	: Fill Factor

1. 서 론

태양전지 시장이 급속히 성장 하고 있는 가운데 태양전지 시장의 약 85% 이상을 결정질 실리콘 태양전지가 차지하고 있다.

결정질 실리콘 태양전지는 변환효율의 고 효율과 및 저가화를 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 대부분의 결정질 실리콘 태양전지에서의 전극은 Ti/Pd/Ag 를 evaporation 을 이용하여 사용하고 있다. 이러한 방법의 전극 형성은 낮은 직렬 저항으로 높은 변환 효율을 얻을 수 있지만 고 진공이 필요하기 때문에 공정 시간이 길고 전극 물질이 매우 비싸다. 이러한 단점 때문에 양산에 적용되지 못하고 있다.

일반적으로 현재 상업적으로 널리 쓰이고 있는 Screen-printing 태양전지는 공정이 단순하고 비교적 저가의 공정장비 사용으로 대량생산에 적합하다. 하지만 전극 물질인 Al, Ag Paste는 재료 자체가 glass frit성분을 포함하고 있어 비저항이 크고 재료의 특성상 열처리 과정이 있어 변수가 많아 다루기 어렵다. 또 높은 Contact 저항과 낮은 변환효율에 비해 높은 가격이 단점이다.

이런 단점들을 보완할 수 있는 전극이 도금법(Plating) 을 이용한 Ni/Cu 전극이다. 결정질 실리콘 태양전지의 전극형성방법은 여러 가지가 있으나 이중 Plating법은 제작이 쉽고 공정과정에 고가의 장비가 필요하지 않아 저렴하며 대량생산이 가능하고 급속의 순도가 높아진다. 특히 Nickel, Copper, Silver등 모두 Plating법으로 쉽게 형성이 가능하다.

Ni/Cu 전극에서 Cu의 경우 Ag 보다 약 120배 이상 저가이고, 또한 전기전도도가 $0.596 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 Ag의 전기전도도 $0.63 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$ 와 유사하다. 또한 Copper 은 Light-induces electroplating을 이용하여 광기전력 효과의 원리를 이용한다. Seed layer로 사용되는 Ni의 경우 Ti 보다 약 3배 정도 저가이며 Electroless plating법으로 공정하는 편리함을 가지고 있다.

Ni/Cu 전극형성의 기술인 Plating 법은 buried contact solar cells (BCSC) 의 함몰 전극에서 적용되고 있는 기본적인 기술이며 현재 실제 양산에 적용하고 있다.

본 연구에서는 결정질 실리콘의 고 효율화 및 저가화에 적용하기 위해 Plating 법을 이용하여 Ni/Cu 전극이 적용된 태양전지를 제작 하였다.

2. Ni/Cu Plating을 위한 예비적 고찰

Nickel은 electroless plating을 이용하고 copper은 light-induced electro plating을 이용하여 각각 형성한다.

2.1 Electroless Ni plating 과 sintering

Ni/Cu 전극에서 Ni은 Cu의 diffusion barrier 역할로 Cu가 Si substrate내로 확산하여 성능을 저하시키는 것을 막아준다. 또한 Silicide(NiSi) 를 형성하여 Si substrate와 기계적 및 전기적 특성을 향상 시키는 중요한 요소이다. Ni 막과 Si substrate 사이의 nickel silicide 형성은 sintering 으로 형성된다. Ni_2Si ($200 \sim 300^\circ\text{C}$), NiSi ($300 \sim 700^\circ\text{C}$), NiSi_2 ($700 \sim 900^\circ\text{C}$) 로 sintering 온도에 따라 순차적으로 변화한다. 비저항은 Ni_2Si (약 $24 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), NiSi ($14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), NiSi_2 ($50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 의 비저항을 가지는데 이는 Ti silicide인 TiSi_2 ($13 \sim 16 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 와 NiSi ($14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)와 유사하다는 것을 알 수 있다. Ni silicide는 형성시 Si를 소모하면서 Si 계면으로 확산 되어 지는데

적절한 면저항의 형성과 Ni silicide의 깊이를 최적화 하는 것이 필수적 이라고 할 수 있다.

2.2 Light-induced electro Cu plating

Cu는 Ni/Cu 전극의 main 전극 역할을 하며 light-induced plating으로 형성한다. Light-induced plating은 전해도금 용액에서 전지의 표면에 light를 조사하여 photocurrent를 이용 하는 것이다. 빛에 의하여 전지에 형성된 전자들이 전면전극으로 모여 도금이 되는데 광기전력 효과의 원리를 이용하는 것이다.

Cu는 plating으로 형성 후에 대기 중에 노출 될 경우 산화가 쉽게 일어나 보호해 주어야 한다. 이를 위해 Ag를 plating을 이용해 형성하여 Ni/Cu 전극의 passivation을 시켜 주는 것이 좋다.

3. Ni/Cu 전극 태양전지 제작

본 실험에서는 P-type, <1,0,0> 방향, 비저항 0.2~0.6Ω·cm, 크기 2cm×2cm 인 CZ wafer를 사용하였다. Ni/Cu 전극 태양전지의 순차적인 제작 과정이다

표 1. Ni/Cu 태양전지의 제작과정

RCA cleaning
P ₂ O ₅ emitter diffusion (50Ω/sq)
Thermal oxidation (1100 Å)
Al paste screen printing & firing
Photolithography (patterning)
Ni plating & Sintering
Cu plating(electro&Light-induced plating)
Ag plating(light-induced plating)
Edge isolation

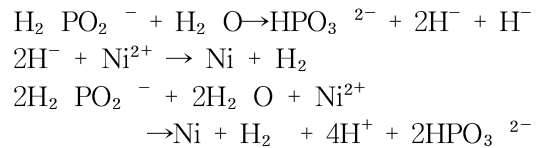
RCA로 cleaning한 wafer에 50 Ω/sq의 면저항을 가지는 Emitter를 형성한다. PSG 제거 후 Conventional furnace에서 약 1100Å의

두께를 갖는 산화막을 형성 하고 후면 전극 및 BSF를 형성하기 위하여 후면 Aluminum을 Screen printing으로 형성한다. Mask aligner를 이용하여 pattern을 형성한다.

3.1 Ni 형성

(1) Electroless plating

Ni 막은 Cu가 Si 내로 확산하여 소자의 성능을 저하시키는 것을 막는 barrier의 역할을 한다. Ni의 electroless plating은 Ni 도금액의 Ni²⁺ 이온과 H₂ PO₂⁻ 이온의 산화-환원 반응 원리를 이용 한 것이다. Ni 도금액의 화학반응은 다음과 같다.



이런 화학 반응은 표면에서 다음과 같은 단계로 이루어 진다.

- i. 실리콘 표면으로의 반응물질 (Ni²⁺, H₂ PO₂⁻ 이온) 의 확산
- ii. 실리콘 표면에 반응물질의 흡착
- iii. 표면에서의 화학반응
- iv. 표면으로부터 반응물질(HPO₃⁻, H₂, H⁺)탈착
- v. 표면에서 떨어진 반응물질의 확산

이러한 산화-환원반응으로 도금액 중의 금속 이온이 환원되어 실리콘 표면 위로 석출되어 Ni 막이 형성되는 것이다. Ni의 석출 속도는 도금액의 농도와 온도, pH 에 영향을 받는다. 1~2μm의 두께를 얻기 위하여 85℃에서 10분간 진행하고 pH의 완충제 역할로 ammonia solution 을 사용하여 pH 8.5~8.7을 유지하였다. 또 표면에서 화학반응이 일어나면서 생기는 수소 기포를 제거하기 위하여 적절한 rpm으로 stirring을 유지 하였다.

(2) Ni sintering

Ni 막을 형성 한 후 RTP를 이용하여 Ni silicide를 위한 열처리를 진행한다. Ni과 Si사

이의 전기적, 기계적인 전기 접촉을 이루어 위하여 sintering 한다. Silicide는 sintering 시간과 온도에 영향을 받는다. 시간이 너무 길거나 온도가 너무 높으면 Ni 이 Si 안으로 확산되어 들어가 pn-junction 부근에서 shunting path를 형성하여 Voc를 낮추게 된다. 반대로 시간이 너무 짧거나 온도가 너무 낮으면 전기접촉저항이 커서 전지의 FF 값을 낮추게 된다. 이에 따라 RTP를 이용하여 380°C에서 10분간 열처리 하였다.

3.2 Cu 형성

(1) Light-induced electro plating

Main 전극인 Cu의 도금은 light를 이용하여 증착한다. Copper sulfate 수용액에 cell을 담그고 전면에 빛을 가하여 빛에 의해 cell에 생성된 전자가 전면전극으로 모이게 되어 전면전극에 도금이 된다. 후면에는 음극전류를 흘려주어 후면에 positively charge 되어 손상이 가는 것을 방지한다.

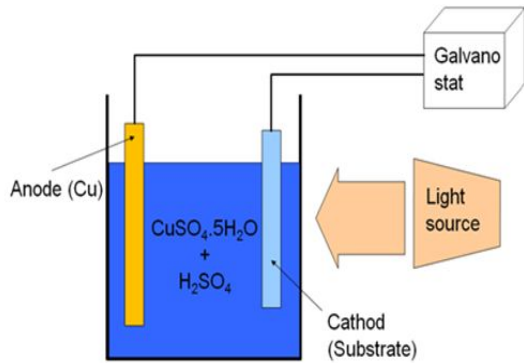


그림 1. Light-induced electro plating 모식도

Cu막의 질과 두께는 도금 속도와 전류밀도에 영향을 받는다. 200mA/cm²의 밀도로 10min 간 공정 하였다.

(2) Ni/Cu passivation

Cu는 대기중에 노출되면 쉽게 산화된다. 이를 방지하기 위하여 Ag막을 증착시켜 passivation 용도로 사용한다. Ag 역시 Cu와 동일하게

silver cyanide와 potassium cyanide로 이루어진 도금액에 light-induced plating을 이용하여 증착한다.

4. 결과 및 검토

Ni과 Cu를 각각 Electroless plating과 light-induced electro plating을 이용하여 전극을 형성하였다.

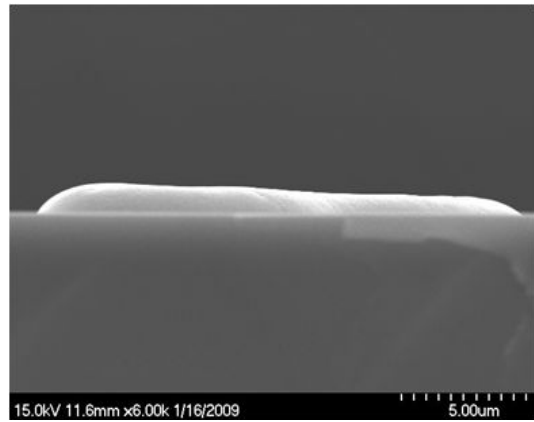


그림 2. Plating으로 형성된 Ni막

그림2는 pH 8.5, 85°C, stirring rpm 100rpm에서 10min 동안 plating 후 생성된 Ni 막이다. 약 1~2μm두께의 Ni 막이 생성된 것을 알 수 있다.

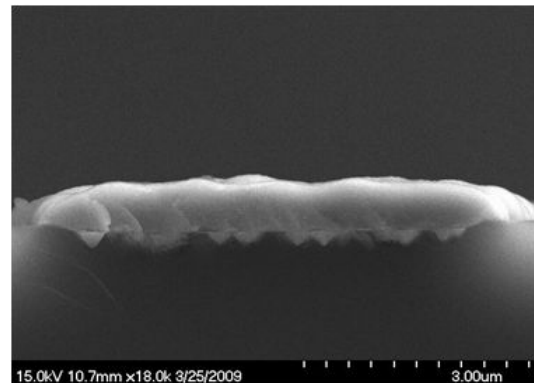


그림 3. 380°C, 10min RTP로 열처리 하여 형성된 Ni silicide SEM image

그림3을 통하여 Ni plating 후 RTP를 이용하여 380℃에서 10min 간 sintering 한 후 약 0.4 μ m 정도의 Ni silicide가 형성 되었음을 알 수 있다. 50 Ω /sq의 면저항 에서의 junction depth 0.5 μ m보다 적게 형성되어 접촉저항을 줄이는 silicide가 형성되었다.

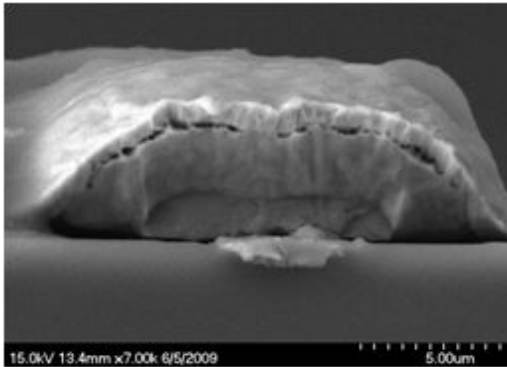


그림 4. Light-induced electroplating을 이용하여 형성된 Ni/Cu/Ag 전극 단면 SEM image

그림3에 형성된 Ni silicide 위에 light-induced electroplating을 이용하여 Cu를 증착하고 passivation 용도로 Ag을 50mA/cm² 1min간 증착하여 그림4의 단면처럼 전극을 형성하였다. Cu는 약 4~5 μ m, Ag는 약 1 μ m 정도의 두께로 증착 되었다.

형성된 Ni/Cu 전극을 바탕으로 Cell을 완성하여 변환효율을 측정해보았다.

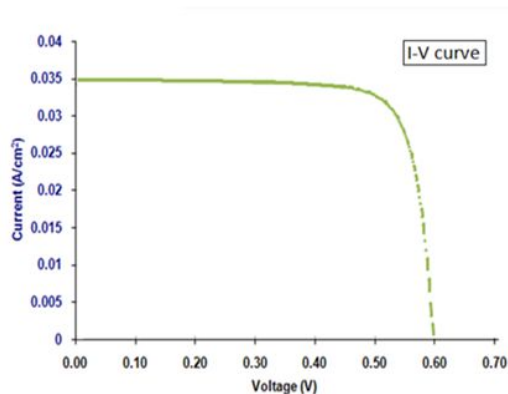


그림 2. Ni/Cu 태양전지의 I-V curve 및 parameter

표 2. Ni/Cu 태양전지의 I-V curve 및 parameter	
η (Efficiency)	16.446 %
Jsc (Short Circuit Current density)	0.03431 A/cm ²
Voc (Open Circuit Voltage)	0.605 V
FF (Fill Factor)	79.2 %

Ni/Cu 전극을 형성 하여 2cm×2cm 크기의 Cell을 제작 하였을 때 16.446%의 변환 효율을 얻을 수 있었다.

5. 결 론

본 논문에서는 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위하여 Plating을 이용하여 Ni/Cu 전극을 형성한 태양전지를 제작하였다. Ni은 electroless plating으로 Ni막을 형성 한뒤 RTP로 sintering 하여 Ni silicide를 형성 하였고 light-induced electroplating을 이용하여 Cu를 형성하고 passivation 막으로 Ag를 도금 하였다. 위와 같이 Ni/Cu 전극을 형성 하여 제작 하였 을때 16.446%의 변환 효율을 얻을 수 있었다. 이는 SPSC (Screen Printing Solar Cells) 에 비해서 월등히 높지 않은 효율을 나왔으나 추후연구를 통해 Ni/Si 계면에서의 adhesion강화, Cu 증착 조건을 변화하여 두께조절을 통한 Aspect ratio 향상 및 균일한 silicide형성 등이 개선이 된다면 SPSC를 대체하고 저가격·고효율 태양전지의 제작에 일조 할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단의 지원으로 수행한 신재생에너지기술개발사업의 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. Photon consulting 2008.
2. Martin A. Green, "SILICON SOLAR CELLS Advanced Principles & Practice"
3. LME 현물시세, LBMA 귀금속
4. E.J.lee, D.S.Kim, S.H.Lee, "Ni/Cu metallization for low-cost high-efficiency PERC cells", solar energy materials & solar cells,74 (2002), 65-70
5. F.d'Heurle, C.S.Petersson, J.E.E.baglin, S.J.La Placa, C.Y.Wong, "Formation of thin films of NiSi:Metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds", J.Appl.Phys, Vol.55, No.12, 15 June 1984
6. E. G. Colgan, M. MAenpaa, M. Finetti and MA. Nicolet, "Electrical characteristics of thin Ni₂Si, NiSi and NiSi₂ layers grown on silicon", J.Electron. Mater. 12 (1983) 413
7. 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 Euripean PVSEC, 2008artment of Energy, 1980.5.