

선택도핑에 도금법으로 Ni/Cu 전극을 형성한 태양전지에 관한 연구

권혁용¹, 이재두², 이해석³, 이수홍^{1,a}

¹ 세종대학교 그린전략에너지기술연구소

² 에스에너지

³ 신성솔라에너지

Investigation of Ni/Cu Solar Cell Using Selective Emitter and Plating

Hyuk Yong Kwon¹, Jae Doo Lee², Hae Seok Lee³, and Soo Hong Lee^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

² Solar Cell Division, S-energy, Daejeon 305-510, Korea

³ R&D Center, Solar Cell Division Shinsung Solarenergy, Seongnam 463-420, Korea

(Received September 30, 2011; Revised November 7, 2011; Accepted November 24, 2011)

Abstract: The use of plated front contact for metallization of silicon solar cell may alternative technologies as a screen printed and silver paste contact. This technologies should allow the formation of contact with low contact resistivity a high line conductivity and also reduction of shading losses. A selective emitter structure with highly dopes regions underneath the metal contacts, is widely known to be one of the most promising high-efficiency solution in solar cell processing. When fabricated Ni/Cu plating metallization cell with a selective emitter structure, it has been shown that efficiencies of up to 18% have been achieved using this technology.

Keywords: Nickel, Copper, Plating, Ni silicide, Selective emitter, Solar cell

1. 서론

현재 상업용 태양전지의 대부분은 전극 형성 방법이 용이하고 대량생산에 적합한 이유로 screen printing 태양전지를 사용하고 있다. 하지만 전극물질이 순수한 은이 아닌 glass frit 성분을 포함하고 있어 열처리 후 전기전도도가 순수 금속에 비해 3배 이상 낮아진다 [1]. 또한 낮은 aspect ratio (height/width), 높은 contact 저항 및 낮은 cell 효율에 비해 높은 metal paste 가격이 단점으로 나타나고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 전기전도도를 높이고, 접촉저항은 낮출 수 있는 새로운 전극을 형성하는 것이 필수적이다. 그러기 위해서는 먼저 빛을 이용한 전기적·광학적

손실을 최소화시켜야 한다. 이를 위해서는 태양전지의 발전 원리인 빛 흡수, carrier 생성, carrier 분리, carrier 수집이 원활히 이루어져야 한다.

이 중 carrier를 효과적으로 수집하는 방법으로 직렬저항에 의한 에너지 손실과 누설전류를 줄이는 방법이 있다. 직렬저항은 n층의 농도, 금속 전극 간격, p층의 비저항, 상하부 금속 접합 접촉저항, 금속 자체의 저항성분이 직렬저항과 관계된다. 이 직렬저항이 커지면 단락전류의 감소를 가져오며, 곡선인자 (fill factor) 또한 감소하게 되어 결과적으로 효율이 떨어지게 된다. 이를 개선하기 위해서는 전극 접합부의 도핑농도는 높이고 그 외의 표면농도는 낮게 하는 방법으로 selective emitter 구조로 형성하는 방법이 있다. 이는 금속 전극이 형성될 부분의 emitter 부분을

a. Corresponding author: shl@sejong.ac.kr

국부적으로 고농도 doping 하는 구조로 접촉 저항이 낮고 grid line이 형성되지 않은 부분에서는 저농도 doping을 하기 때문에 blue response가 높아지고 전자의 수집률이 높아지게 된다. 또 표면에서의 재결합 손실이 줄어드는 효과가 있어 직렬저항에 의한 에너지 손실과 누설전류를 줄여 carrier 수집을 효과적으로 할 수 있게 한다.

본 실험에서는 전극 부근에 selective emitter를 국부적으로 형성한 뒤, plating법으로 silver 보다 126배나 저렴한 Ni/Cu 전면 전극을 형성하여 전기전도도를 높이고, 접촉저항은 낮출 수 있는 전극을 형성함으로써 저가 태양전지를 연구하는 것에 목표를 두고 있다.

2. 실험 방법

2.1 Sample preparation

실험에 사용되는 웨이퍼는 붕소 (boron)로 doping된 p-type 단결정 실리콘 웨이퍼(100) CZ기판으로 비저항 $0.7 \sim 1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 에 두께는 약 $200 \mu\text{m}$ 를 사용하였고 cell size는 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 실험을 하였다. 실험의 순서도는 그림 1에 도시되어 있다.

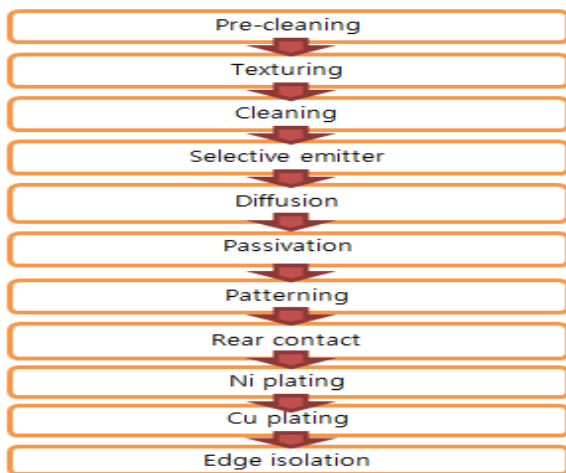


Fig. 1. Flow chart.

우선 표면 반사율을 줄이기 위한 texturing 공정은 염기성 용액인 KOH와 IPA (2-isopropyl-alcohol)를 이용하여 약 $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 크기의 random pyramid를 생성

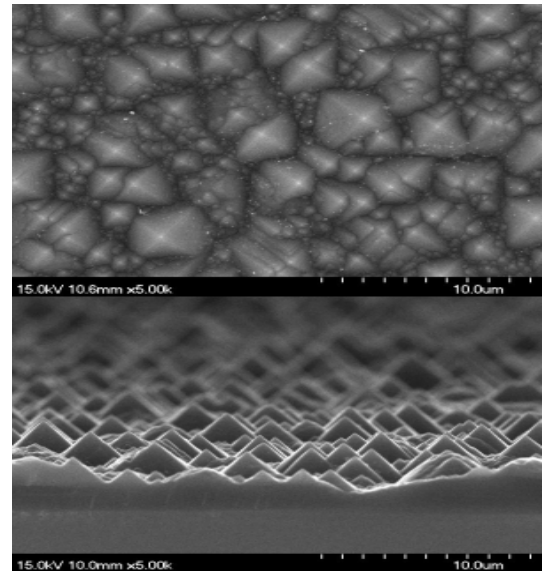


Fig. 2. Random pyramids using KOH/IPA.

하였다. 그림 2는 약 85°C 에서 30분 간 진행 후 완성된 texturing을 SEM (scanning electron microscope) 이미지를 나타내었다.

2.2 Selective emitter

기존 상업용 태양전지의 공정순서에서 heavy • shallow doping 공정을 추가하면서 selective emitter 구조를 형성하였다. 우선 전면전극 pattern 형성을 위해 thermal oxidation으로 950°C 에서 약 4시간 공정하여 약 $1,100 \text{ \AA}$ 정도 증착한다. 전극 부분에만 고농도 emitter를 형성하기 위해 mask aligner를 이용하여 photolithography 공정으로 전극이 설계된 mask로 전극부분만 노광시킨다. 그림 3은 mask pattern이다.

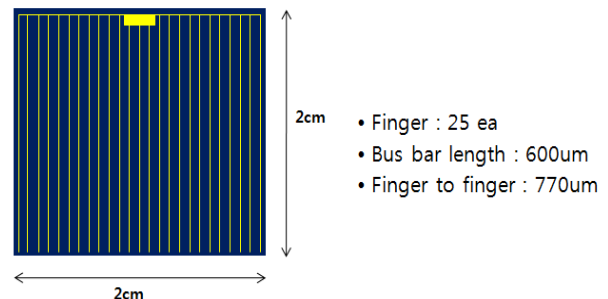


Fig. 3. Mask pattern of Ni/Cu solar cell.

Table 1. Condition of selective emitter width and contact width.

Selective emitter (width : μm)	Contact width (μm)	Oxide (\AA)
10	5	1,100
	7	
15	5	
	7	
	10	
18	5	
	7	
	10	

Table 2. Speed and temperature condition for forming the BSF.

Belt speed [50 mm/s]	1 zone	2 zone	3 zone	4 zone	5 zone	6 zone
Temp.[$^{\circ}\text{C}$]	500	550	600	650	800	860

Table 3. R_{sh} and uniformity according to process condition.

Time	Temp.	Gas	R_{sh}	Uniformity
30 min	890 $^{\circ}\text{C}$	N_2 5 l/min	15.21 Ω/sq	1.03%

태양전지 전면의 금속 전극이 빛의 반사와 빛의 흡수 차단을 하기 때문에 최소한의 면적으로 설계하되 금속 면적을 축소하면 직렬성분이 크게 증가하여 효율이 떨어지므로 세밀한 전면전극의 설계가 필요하다. 본 실험은 emitter 폭 및 전극 선포를 표 1과 같은 조건으로 실험하였다.

이후 후면전극을 형성하기 위하여 screen printing을 이용하여 Al paste AZ53-120을 후면에 프린팅 하였다. 프린팅 공정에서 Al paste가 너무 얇으면 BSF (back surface field) 효과가 나타나지 않으며, 너무 두꺼우면 웨이퍼가 휘게 되므로 그 사이 최적치가 중요한데 본 실험에서는 선행연구 결과 가장 높은 Voc 수치가 나왔던 약 70 μm 두께로 스크린 프린팅한 뒤, 후면 재결합 방지 및 웨이퍼와의 좋은 저항성 접촉을 만들어주기 위해 belt furnace에서 표 2의 조건으로 공정을 진행하였다.

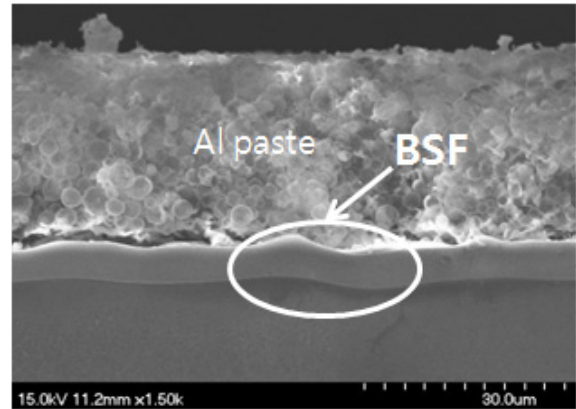


Fig. 4. BSF layer of SEM image through firing.

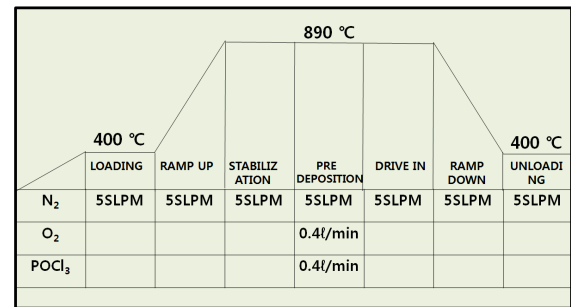


Fig. 5. Processing condition of selective emitter.

위 표와 같이 실험을 진행한 후 그림 4와 같이 SEM을 통하여 BSF층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이후 액체소스인 POCl_3 source를 이용하여 conventional tube furnace에서 공정을 진행하였다.

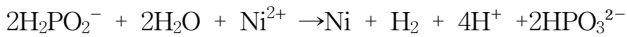
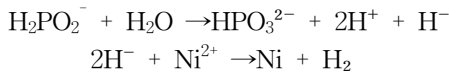
표 3은 공정조건에 따른 평균 면저항 및 균일도를 나타내었다.

890 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 30분 동안 N_2 가스를 5 l/min 흘려주어 POCl_3 을 확산시켜 면저항 15.21 Ω/sq 를 형성하였다. 다음 그림 5는 selective emitter 공정조건을 나타낸다.

2.3 Ni electroless plating

Ni은 Cu가 실리콘과의 접촉을 막아주는 diffusion barrier로 사용되는 것뿐만 아니라 silicide(NiSi)로 형성하여 실리콘 기판과의 기계적 및 전기적 특성을 향상시킨다 [1]. 또한 Ni은 400 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 낮은 열처리 온도와 실리콘 소모가 낮고, 고효율 실리콘 태양전지에

적용되는 $TiSi_2(13\sim 16 \mu\Omega \cdot cm)$ 와 $NiSi(14 \mu\Omega \cdot cm)$ 으로 유사하여 낮은 비저항을 갖는 것이 특징이다. 또한 Cu의 경우 전기전도도가 $0.596 \times 10^6 / \Omega \cdot cm$ 으로 Ag $0.63 \times 10^6 / \Omega \cdot cm$ 와 유사하다 [2,3]. 또한 Cu의 경우 Ag보다 126배 이상 저렴하기 때문에 원재료 가격 절감으로 인해 저가화, 고효율 태양전지의 적합한 금속전극으로 대체될 수 있다 [4]. 하지만 Cu는 대기 중에 오래 노출될 경우 산화가 일어나는 단점을 가지고 있는데, 이런 단점을 보완하기 위해 Ag를 아주 얇게 증착하여 전극 passivation을 시켜 주는 것이 좋다. Electroless Ni plating은 Ni^{2+} 와 $H_2PO_2^-$ ion의 산화-환원 반응을 이용한 것이다. 그의 따른 화학 반응은 다음 2단계로 이루어진다.



electroless Ni plating 형성과정은 5가지 단계를 거친다.

- ① 실리콘 표면에 Ni^{2+} 와 $H_2PO_3^{2-}$ ion 등의 반응물질 확산
- ② 실리콘 표면에 반응 물질 흡착
- ③ 표면에서 화학적 반응
- ④ 표면으로 부터 반응물질 탈착
- ⑤ 반응물질들이 표면으로 부터 떨어져 확산

이와 같은 반응성 갖는 수용액에서 electroless Ni plating으로 그림 6에서와 같이 Ni을 약 $1\sim 2 \mu m$ 두께로 형성하기 위하여 수용액 $85^\circ C$ 에서 5분 간 공정을 진행하였다. Ammonia solution 이용하여 수용액의 pH 8.5~8.7 이하로 조절하였다.

Ni silicide 형성을 위하여 RTP (rapid thermal processing)를 이용하여 Ni sintering을 진행하였다. Ni은 sintering 중 산화막이 형성되기 쉬운데 산화막이 형성되지 않도록 온도에 민감하여야 한다 [5].

또한 산화막은 Cu plating시 Cu의 증착을 방해하는 요소 중 하나이다. 실험은 $375\sim 390^\circ C$ 에서 각각 10분 간 진행하였다. 다음 표 4와 그림 7은 Ni silicide RTP 공정조건과 온도에 따른 Ni silicide 변화이다.

각각의 RTP 온도를 변경하였을 때 $380^\circ C$, 10 min에서 가장 이상적인 $15.74 \mu\Omega \cdot cm$ 저항을 측정할 수 있었다.

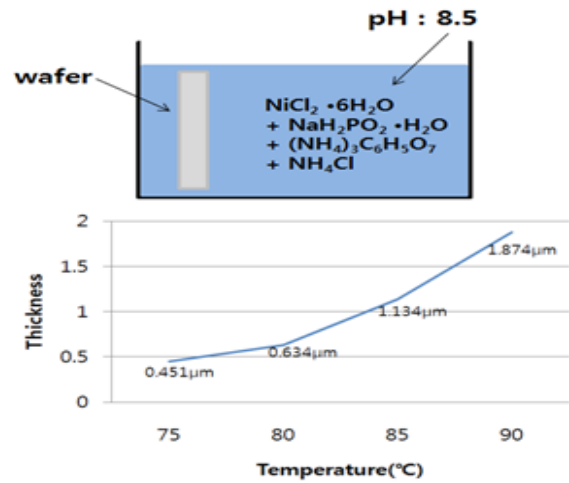


Fig. 6. Change of plated Nickel layer according to temperature.

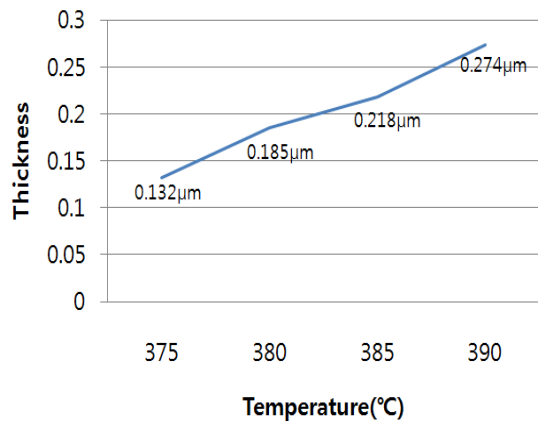


Fig. 7. Change of nickel silicide with temperature.

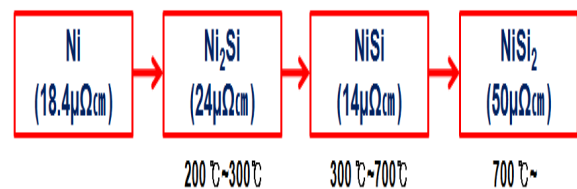


Fig. 8. Resistivity of nickel with temperature.

Table 4. Condition of RTP for forming the Ni silicide.

Temp.	375°C	380°C	385°C	390°C
Time	10 min	10 min	10 min	10 min

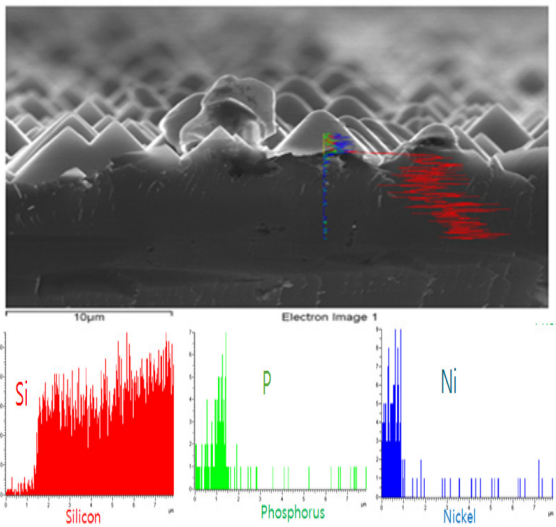


Fig. 9. SEM & EDX after Ni sintering.

또한 그림 9에서처럼 EDX분석 결과 Ni이 P층을 뚫지 않고 shunt 저항이 생기지 않고, Ni silicide가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

2.4 Cu light-induced electroplating

Cu 금속전극은 Ni/Cu 전극의 main 전극으로 light-induced electroplating을 이용하여 증착한다. 이는 전면 전극을 광기전력 효과를 이용하여 증착하는 것으로 cell을 전해액이 담겨져 있는 plating bath에 담고 전면에 빛을 가하면 cell에 형성된 전자가 전면 전극으로 모이게 되어 도금이 되는 원리이다. 도금용액으로 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 와 H_2SO_4 를 혼합하여 사용하여 전류밀도를 200 mA에서 10 min 동안 증착하였다. 다음 그림 10은 Cu 전해도금의 모식도이다 [6,7].

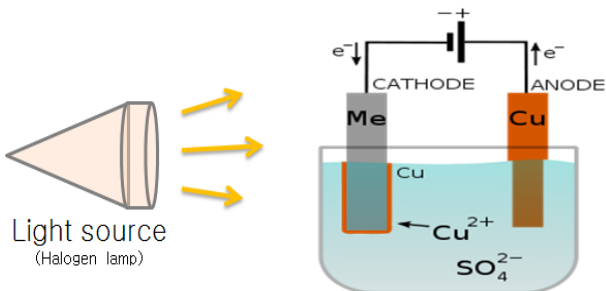


Fig. 10. Diagram of Cu light-induced electroplating.

3. 결과 및 고찰

아래 그림 11은 mask aligner를 이용하여 photolithography 공정으로 전극이 설계된 mask로 전극 부분만 노광시킨 후 광학현미경을 이용하여 얻은 finger 이미지이고, 표 5는 조건에 따른 효율이다.

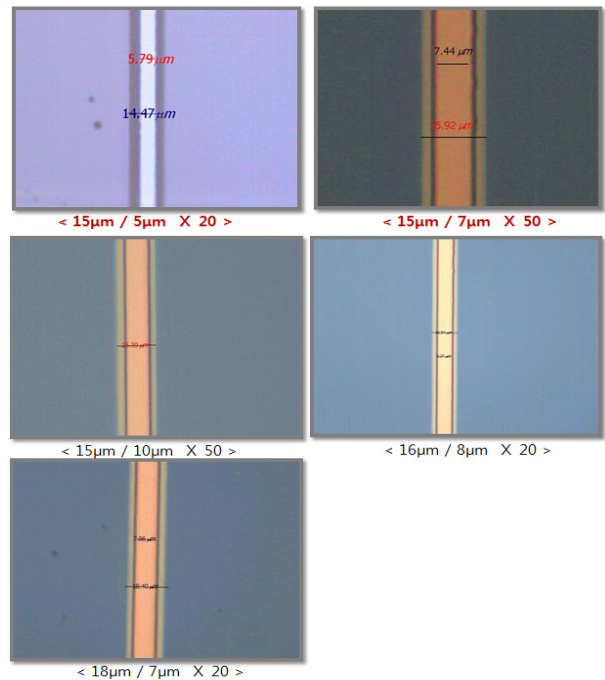


Fig. 11. Emitter width and contact width of observing optical microscope.

Table 5. Result according to condition of emitter width and contact width.

Selective emitter (width:μm)	Contact width (μm)	Oxide(A)	Shading loss
10	5	1,100	3.89%
	7		4.41%
15	5		3.89%
	7		4.41%
	10		4.93%
18	5		3.89%
	7		4.41%
	10		4.93%

Selective emitter 폭 15 μm와 전극 선폭 5 μm에서 Ni.Cu를 plating 하였을 때 3.89% 로 shading loss가 가장 작은 것을 확인할 수 있었다.

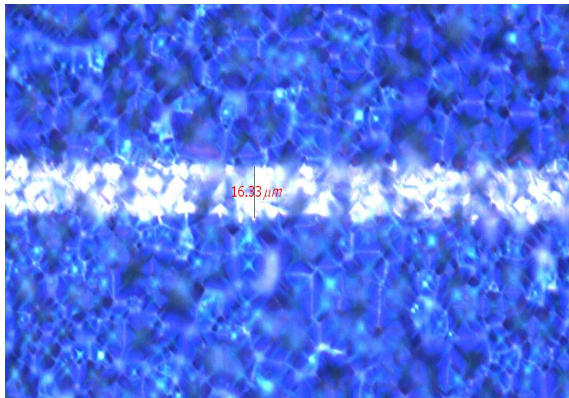


Fig. 12. Image of optical microscope after Ni plating.

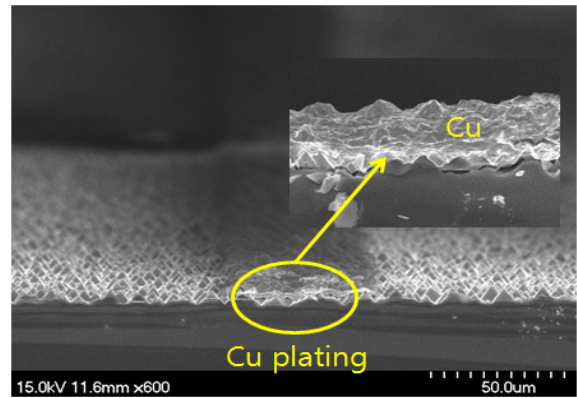


Fig. 15. Cu plating 200 mA, 10 min.

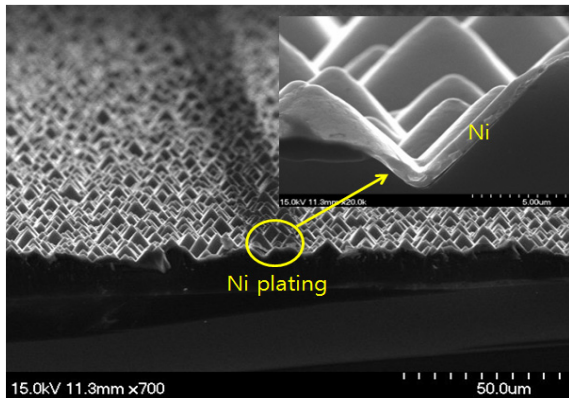


Fig. 13. Image of SEM after Ni plating.

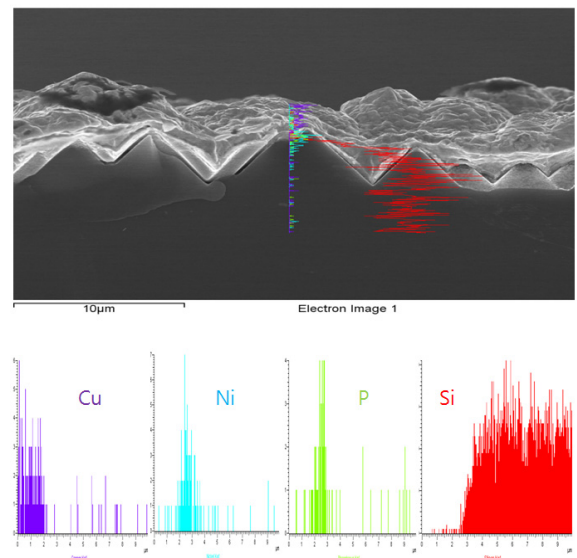


Fig. 16. SEM & EDX after Cu plating.

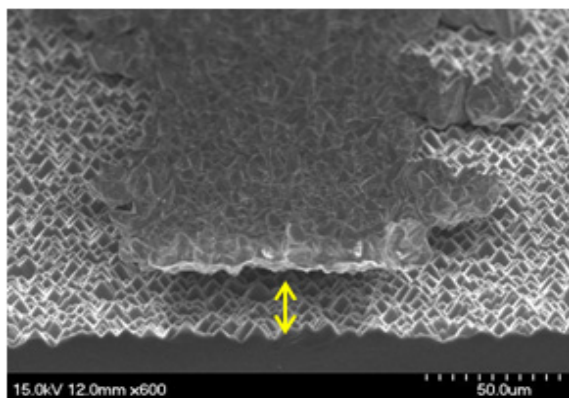


Fig. 14. Peeling phenomenon of plated Cu.

다음은 그림 12은 85°C, 10 min, pH 8.5~8.7, stirring 150 rpm 으로 electroless plating된 nickel 막을 광학현미경을 통해 본 사진이다. 그림 13의 SEM

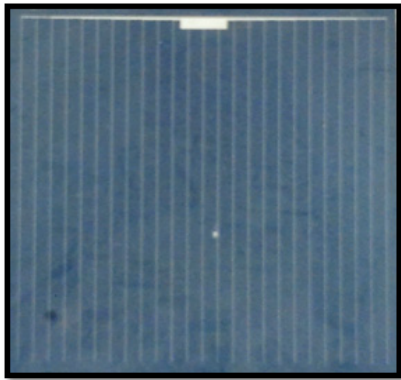
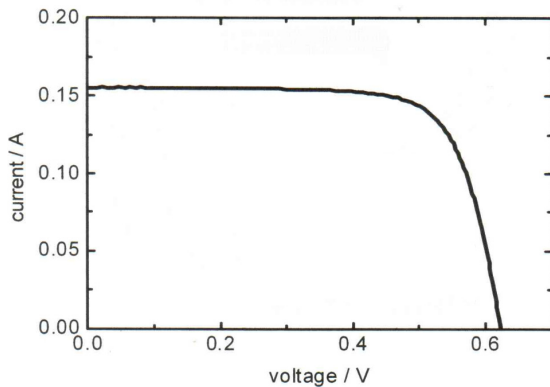
결과에서 약 1 μm의 Ni이 plating된 것을 확인할 수 있다.

위와 같이 형성된 nickel seed layer 위에 copper를 electro & light-induced plating 하였다. Cu를 도금시 전류밀도가 너무 높으면 전극의 조밀도가 낮아져 쉽게 떨어지는 현상을 그림 14에서와 같이 관찰할 수 있었다. 또한 장시간 혹은 높은 전류밀도로 도금할 경우 Ni와 Si의 접착력이 약하여 nickel 막이 Cu의 mass를 견디지 못하고 silicon으로 부터 쉽게 peeling이 일어나는 현상을 관찰할 수 있었다.

그림 15, 16은 위에서 형성한 Ni 막 위에 Cu를 전류밀도를 200 mA에서 10분 동안 light-induced

Table 6. Ni/Cu solar cell using selective emitter and plating.

Area [cm ²]	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF[%]	Eff [%]
4 cm ²	15.76	610.2	76.23	18.17%

**Fig. 17.** Image of Ni/Cu solar cell using selective emitter and plating.**Fig. 18.** I-V curve of Ni/Cu solar cell using selective emitter and plating.

plating 후 SEM을 이용하여 촬영한 이미지 및 성분 분석이다. 분석 결과 Ni이 Cu가 기판 내부로 침투하는 것을 막아주는 barrier 역할을 한 것을 볼 수 있다.

선택도핑 및 Ni/Cu 도금으로 제작한 2×2 cm² 면적의 태양전지에서 I_{sc} : 15.76 mA, V_{oc} : 610.2 mV, FF : 76.23%, Eff : 18.17%를 얻었다.

4. 결론

본 실험은 기존의 스크린 프린팅을 이용한 태양전지를 대신하여 보다 저가화 및 고효율화를 위한 방법으로 selective emitter와 plating법으로 전극을 형성하는 것을 실험하였다. Selective emitter 구조를 적용하여 Ni silicide를 높은 온도에서 장시간의 sintering이 가능하여 균일한 Ni silicide를 형성할 수 있어 Cu 도금을 위한 전기계·기계적 특성을 향상할 수 있었다.

Ni은 electroless plating으로 약 1 μm를 균일하게 형성할 수 있도록 최적의 조건을 알 수 있었고, silicide 형성을 위한 최적의 sintering 시간 및 온도 조건을 찾았다. Cu를 light-induced electroplating으로 형성하여 최적의 선폭 조건을 위한 전류 밀도 및 시간을 위한 실험을 하였고, 최적의 aspect ratio의 선폭을 구현하여 낮은 shading loss를 얻을 수 있었다. 접촉 저항을 줄이고 전극의 효율을 극대화하기 위해 selective emitter 구조를 적용하여 변환효율을 측정 한 결과, 18.17%의 변환효율을 얻을 수 있었다. 이는 기존 상업용 태양전지 효율 17~18%를 대체할 수 있는 수준으로 생각된다. 이를 바탕으로 면적을 늘리고 그에 따른 대량 생산에 적합하게 연구 개발하여 적용한다면 상업용 태양전지의 저가화 및 고효율화가 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 지원으로 수행한 신재생에너지기술개발사업의 연구 결과물입니다.

REFERENCES

- [1] M. Aleman, N. Bay, D. Barucha, A. Knorz, D. Biro, R. Preu, and S. W. Glunz, *Presented at the 24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition* (Hamburg, Germany, 2009)
- [2] C. Boulord, A. Kaminski, Y. Veschetti, B. Grange, A. Bettinelli, D. Heslinga, and M. Lemit, *2nd Workshop on Metallization* (Konstanz, 2010)
- [3] G. Hamm, L. Wei, and D. Jacques, *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Hamburg, Germany, 2009) p. 1491.
- [4] LME, LBMA, <http://www.koreagoldx.co.kr/>

- [5] A. Nguyen, M. V. Rane-Fondacaro, H. Efstathiadis, and P. Haldar, *Energy and Environmental Technology Applications Center* (E2TAC)
- [6] J. Bartsch, A. Mondon, C. Schetter, M. Hörteis, and S. W. Glunz, 978-1-4244-5892-9/10 ©2010 IEEE
- [7] M. Horteis, J. Bartsch, V. Radtke, A. Filipovic, and S. W. Glunz, *Presented at the 24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition* (Hamburg, Germany, 2009) p. 21.