



## 무전해 도금을 이용한 Si 태양전지 Ni-W-P/Cu 전극 형성

김은주<sup>a</sup>, 김광호<sup>b</sup>, 이덕행<sup>c</sup>, 정운석<sup>c</sup>, 임재홍<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>재료연구소 전기화학연구실, <sup>b</sup>부산대학교 재료공학과, <sup>c</sup>호진플라텍

### Formation of Ni-W-P/Cu Electrodes for Silicon Solar Cells by Electroless Deposition

Eun Ju Kim<sup>a</sup>, Kwang-Ho Kim<sup>b</sup>, Duk Haeng Lee<sup>c</sup>,  
Woon Suk Jung<sup>c</sup>, Jae-Hong Lim<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Electrochemistry Department, Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

<sup>c</sup>Hojin Platech Co.,Ltd., Lot 1, 91, Mongnae-ro 119beon-gil, Danwon-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, Korea

(Received February 17, 2016 ; revised February 26, 2016 ; accepted February 29, 2016)

#### Abstract

Screen printing of commercially available Ag paste is the most widely used method for the front side metallization of Si solar cells. However, the metallization using Ag paste is expensive and needs high temperature annealing for reliable contact. Among many metallization schemes, Ni/Cu/Sn plating is one of the most promising methods due to low contact resistance and mass production, resulting in high efficiency and low production cost. Ni layer serves as a barrier which would prevent copper atoms from diffusion into the silicon substrate. However, Ni based schemes by electroless deposition usually have low thermal stability, and require high annealing process due to phosphorus content in the Ni based films. These problems can be resolved by adding W element in Ni-based film. In this study, Ni-W-P alloys were formed by electroless plating and properties of it such as sheet resistance, resistivity, specific contact resistivity, crystallinity, and morphology were investigated before and after annealing process by means of transmission line method (TLM), 4-point probe, X-ray diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM).

*Keywords* : Silicon solar cells, Electroless plating, Ni-W-P, Specific contact resistance

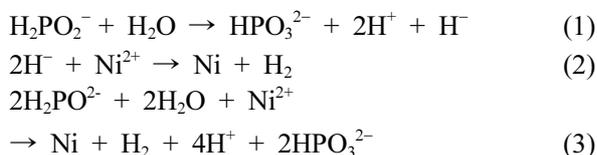
## 1. 서 론

태양광 에너지는 광전 변환 효율이 빠른 태양전지를 이용해 무공해 및 무소음의 에너지를 반영구적으로 생산할 수 있다. 현재 생산 되고 있는 태양전지의 대부분은 결정질 실리콘 태양전지로서 다른 태양전지에 비해 신뢰성 및 안정성이 좋으며 풍부

한 실리콘으로 인해 저비용, 대량생산에 용이하다. 이러한 결정질 실리콘 태양전지의 전극은 형성 방법은 간단하고 대면적 및 대량생산에 용이한 스크린 프린팅을 통해 생산되고 있다. 일반적으로, 실리콘 태양전지의 n형과 p형 실리콘과 ohmic contact을 형성하기 위해 n형으로 이루어진 전면의 경우는 페이스트(Ag paste), p형으로 이루어진 후면의 경우 알루미늄 페이스트(Al paste)를 이용해 스크린 프린팅 방법으로 전극 층을 형성한다. 스크린 프린팅을 통해 형성되는 전면전극은 형성이 간단하기 때문에 연속 공정에 적용할 수 있다. 하지만 스크린 프린팅 방법에 사용되고 있는 은 페이스트는 10~20%의

\*Corresponding Author: Jae-Hong Lim  
Electrochemistry Department, Surface Technology Division,  
Korea Institute of Materials Science  
Tel: +82-55-280-3523 ; Fax: +82-55-280 -3570  
E-mail: lim@kims.re.kr

glass frit을 포함하고 있기 때문에 비 저항이 크다. 따라서 저항을 낮추기 위하여 열처리 공정이 필수적이며, 열처리 공정에 적용되는 온도가 높다는 단점을 갖고 있다[1-3]. 따라서, 태양전지의 생산비용을 낮추기 위하여 은 페이스트를 대체할 접촉 물질에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 대표적인 것은 니켈(Ni)을 포함하는 다층의 금속 층을 전기화학공정을 이용하여 형성하는 것이다. 이러한 다층의 금속 층은 접촉저항 및 직렬저항을 낮출 수 있다. 또한, 전기화학공정을 이용할 경우 생산비용의 저감과 대량생산이 가능하고 전착된 금속의 순도도 높기 때문에 전기적 특성 또한 높은 장점이 있다. 대표적인 다층의 금속 층인 니켈 / 구리 / 주석과 같은 경우 실리콘 태양전지 기판과 가장 근접하게 위치해 있는 니켈은 열처리 공정을 통해 규화니켈(nickel silicide)을 형성한다. 이 규화니켈이 형성됨으로써 실리콘 태양전지와 오믹 접합을 이루며, 니켈 층 상부에 전착된 구리가 실리콘 태양전지 기판으로 확산되는 것을 막아주는 장벽 역할을 한다[4-6]. 구리는 전기 전도도가  $0.596 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$ 으로  $0.63 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$  인 은과 유사하며 100배 이상 저렴하며 전기화학공정을 통해 원하는 두께를 용이하게 형성할 수 있다. 따라서 구리는 원재료의 가격 절감과 고효율의 태양전지의 알맞은 금속전극으로 대체하기에 적합한 물질이다. 마지막으로 주석은 구리가 대기 중에 오래 노출될 경우 산화가 일어나기 때문에 이를 방지하기 위한 산화방지 역할을 한다. 다층구조의 금속 층을 형성하는 방법들 중에 편리하고, 저 비용으로 균일하게 전착 할 수 있는 무전해 도금 법이 있다. 특히 니켈 무전해 도금은 1844년 Warts에 의해 발견되었으며, 1세기 후인 1944년 Brenner와 Riddell에 의해 상업적으로 사용할 수 있는 공정방법으로 알려지게 되었다[7]. 그러나 니켈 무전해도금 욕에 환원제로 가장 많이 쓰이는 차아인산염(sodium hypophosphite)의 인(phosphorus, P) 성분이 기판에 Ni이 전착 됨과 동시에 함께 전착이 되어 전기화학적 특성을 저감시킨다. 그리고 Si 기판과의 열팽창 계수(thermal expansion coefficient)의 차이가 크기 때문에 기판과의 접착력을 악화시키는 단점이 있다[8-10]. 니켈 무전해 도금법의 화학적 반응식은 아래와 같다[4,11].



무전해 도금 법을 이용해 니켈이 전착되는 과정은 이때 실리콘 태양전지 기판 표면에  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 등과 같은 반응물질이 확산이 되면서 기판 표면에 반응 물질이 흡착되면서 기판 표면에서 위의 반응식과 같은 화학반응이 일어나면서 니켈이 전착된다. 그리고 표면으로부터 수소기체( $\text{H}_2$ )와  $4\text{H}^+$ ,  $2\text{HPO}_3^{2-}$ 와 같은 구경꾼 이온들이 탈착 되면서 기판 표면으로부터 떨어져 다시 확산된다.

니켈 무전해 도금은 열처리 공정의 온도에 민감하게 작용되며 인 함량에 의해 막(film)의 특성을 제어된다고 보고된 바가 있다[12-14]. 최근에 제 3의 원소인 W, Co, Mn 등과 같은 제 3의 원소를 첨가해 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 W은  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 형성을 억제함으로써 P의 함량을 낮추고, 이를 통해 열 적 안정성(thermal stability)을 증가시켜 태양전지 전극으로써 긍정적인 효과를 보여주고 있다[15-19]. 따라서, 본 연구에서는 실리콘 태양전지 기판에 무전해 도금을 이용하여 도금욕의 온도와 시간에 따라 Ni-W-P 박막을 형성하였다. 전착 조건을 확립하였다. 또한 열처리 공정을 이용해 전기적, 구조적 특성을 향상했다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

텍스처링 처리된 실리콘 태양전지 기판( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ )에 Ni-W-P를 무전해 도금법을 이용해 전착했다. 도금을 진행하기 전, 실리콘 표면에서 빛의 반사를 최소화하여 빛의 흡수를 증가시키는 역할을 하는 반사방지막(antireflective layers,  $\text{SiN}_x$ )과 불순물 및 산화 막을 제거하기 위해 2% HF 용액을 1분동안 진행 후 증류수로 세척했다[19]. 사용된 용액은 HoplaNik PV-221, PV-222, PV-223을 이용했으며,  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  크기의 실리콘 태양전지 기판에 Ni-W-P를 무전해 도금을 했으며, 5N의 NaOH(sodium hydroxide)을 이용해 pH를 조정 했다. 도금욕의 온도는 50, 60 그리고  $70^\circ\text{C}$ 로 분류했으며 5, 10, 20 그리고 30분 동안 도금을 진행했다. 도금욕의 온도 중  $60^\circ\text{C}$ 에서, 그리고 5, 10, 20, 그리고 30분 동안의 시간들 중에서 균일하게 전착이 된 10분간 Ni-W-P가 도금된 실리콘 태양전지 기판을 이용해 구리 전기 도금을 진행했다. 구리를 전착 시키기 전에 구리의 전착을 방해하는 니켈산화 막을 제거하기 위해 황산, 염산 등의 산성의 용액을 이용해 30초간 산세 처리를 하였다. 니켈과 구리가 전착된 실리콘 태양전지 기판을 95%  $\text{N}_2$  + 5%  $\text{H}_2$  환원 분위기에서  $100^\circ\text{C}$ 부터  $500^\circ\text{C}$ 까지  $100^\circ\text{C}$  간격으로 온도를 증가

시켜 시간에 따른 열처리 공정을 진행했으며, 4포인트 프로브 법으로 면 저항과 비 저항을 측정했으며, TLM (transmission line method, 선형 접촉 비저항)을 이용해 접촉저항을 측정하였다. TLM을 이용하기 위해 패턴을 형성해야 하는데 이는 포토 리소그래피 공정을 진행하여 형성했다. 포토 리소그래피 공정은 빛에 반응하여 성질이 변화 하는 감광제(photoresist)의 원리를 이용해 연고자 하는 패턴을 형성한다. 감광제는 빛에 반응을 보이는 화합물로서 빛이 조사된 부분이 현상액(developer)에 녹는 양성 감광제(positive photoresist)와 빛이 조사된 부분이 현상액에 녹지 않는 음성 감광제(negative photoresist)가 있다. 본 논문에서는 음극 감광제인 JSR-THB-111N (JSR Corporation, 일본)을 사용했으며 스핀 코팅을 이용해 약 10  $\mu\text{m}$ 의 두께로 전착하기 위해 처음 15초간 300 rpm으로 스핀 코팅한 후에 연속으로 1700 rpm으로 40초간 진행하여 도포했다. 그 후에 음극 감광제의 결합력을 강화시키기 위해 95~96°C에서 5분 동안 soft baking을 해준 다음 aligner장비를 사용해 30초 동안 빛에 노출시켜 패턴을 경화시켰다. DVL-2000(보승하이텍, 한국)을

이용하여 패턴을 현상하였다. 포토 리소그래피 과정이 끝난 후에 패턴이 형성된 음극 감광제 층을  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 의 비율이 3:7인 식각 용액(wet etchant)을 이용해 음극 감광제 층이 없는 전극 층을 식각(etching)시켰다. 그리고 마지막으로 남아있는 음극 감광제 층을 완전히 제거하기 위해 30°C로 유지시킨 음극 감광제인 JSR-THB-111N의 전용 stripper 용액인 STR-1000 (하나씨엔씨, 한국)을 사용해 제거했다. 또한 열처리 온도에 따른 표면 및 구조의 변화를 확인하기 위하여 Scanning Electron Microscopy (SEM, JSM-5800, 일본) 및 X-ray diffraction (XRD, X'pert-PRO, PANalytical)을 이용하였다. 도금 량이 100%라고 가정했을 때 1ASD로 10  $\mu\text{m}$ 의 두께로 전착하기 위해 패러데이의 법칙을 이용해 전류와 시간을 구해 실험에 적용 했다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ni-W-P 도금욕의 온도와 전착 시간에 따른 SEM 이미지이며, 각 조건에 따른 전착된 Ni-W-P 층의 두께를 나타낸 그래프이다. 그림 1에서

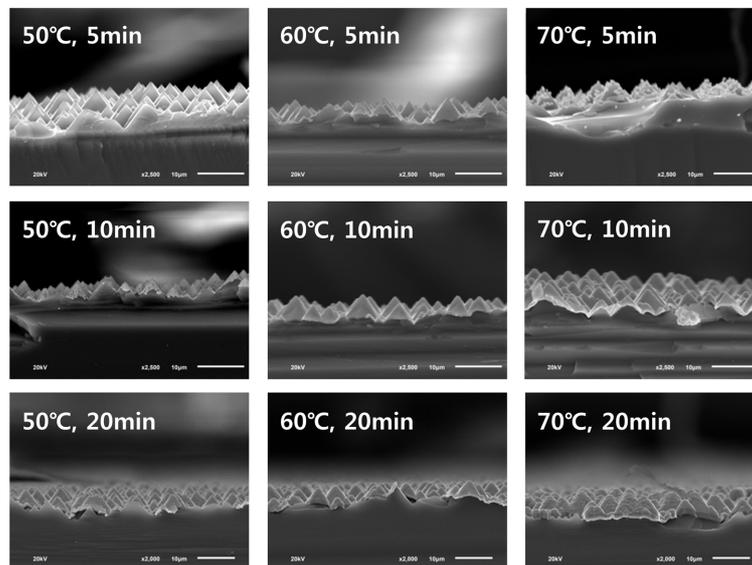


Fig. 1. SEM image and thickness of Ni-W-P deposited on commercial crystalline silicon solar cells at various temperature and time.

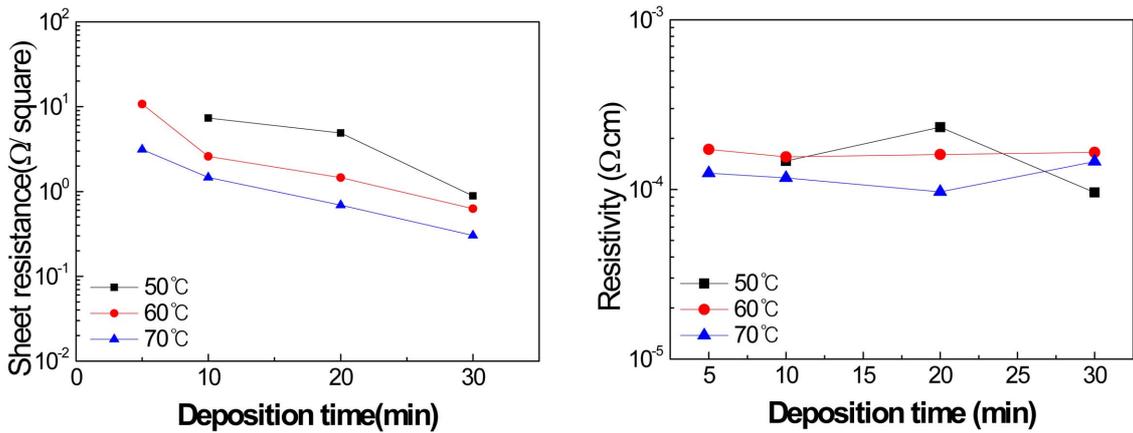


Fig. 2. (a) sheet resistance and (b) resistivity of Ni-W-P deposited on commercial crystalline silicon solar cells at various temperature and time.

50°C에서 Ni-W-P를 5분 동안 전착 한 실리콘 태양 전지 기판에서는 도금이 된 흔적이 확인되지 않았으며 시간이 지날수록 전착되는 두께가 증가했다. 반면 Ni-W-P가 70°C에서 5분동안 전착 한 실리콘 태양전지 기판에서는 구의 형태로 Ni-W-P의 seed가 전착 되기 시작했다. 또한 시간이 지날수록 전착되는 두께가 두꺼워지기 시작함을 확인할 수가 있었다. 즉, 온도가 높고 도금되는 시간이 길수록 실리콘 태양전지 기판에 Ni-W-P의 전착 속도가 빨라지면서 두께가 두꺼워지는 것을 확인했다. 이는 온도 및 시간이 금속 이온의 이동과 관련이 있으며 온도 및 시간이 증가함에 따라 금속 이온의 이동도 또한 증가하여 나타나는 현상으로 비춰진다. 이로 인해 50°C에서는 seed가 전착되기 까지 속도가 느리며, 70°C에서는 전착 속도가 빠르기 때문에 결정 핵 생성(nucleation)에 있어 60°C에서 도금하는 속도가 안정적인 것으로 판단된다.

그림 2는 전착 온도와 시간에 따른 면 저항(sheet resistance)과 비 저항(resistivity) 측정 결과를 나타낸 것이다. 면 저항 및 비 저항을 측정할 때 접촉 저항을 최소화 하기 위해 4 point probe를 이용해 측정했다. 도금의 두께가 두꺼워질수록 면 저항은 좋아지는 반면에 비 저항은 특별한 변화가 없는 것을 확인했다.

그림 3은 Ni-W-P의 열처리 조건에 따른 XRD 데이터이다. 전착 온도 및 시간에 따른 실리콘 태양 전지 기판에 도금된 Ni-W-P중에서 가장 균일하게 도금된 60°C에서 10분 동안 실리콘 태양전지 기판에 전착된 샘플을 이용해 95% N<sub>2</sub>+ 5% H<sub>2</sub> 분위기에서 100°C부터 500°C까지 100°C 간격으로 온도를 증가시켜 열처리를 진행했다. 형성된 상을 확인하기 위하여 JCPDS No.74-1384, 27-1408, 27-1402

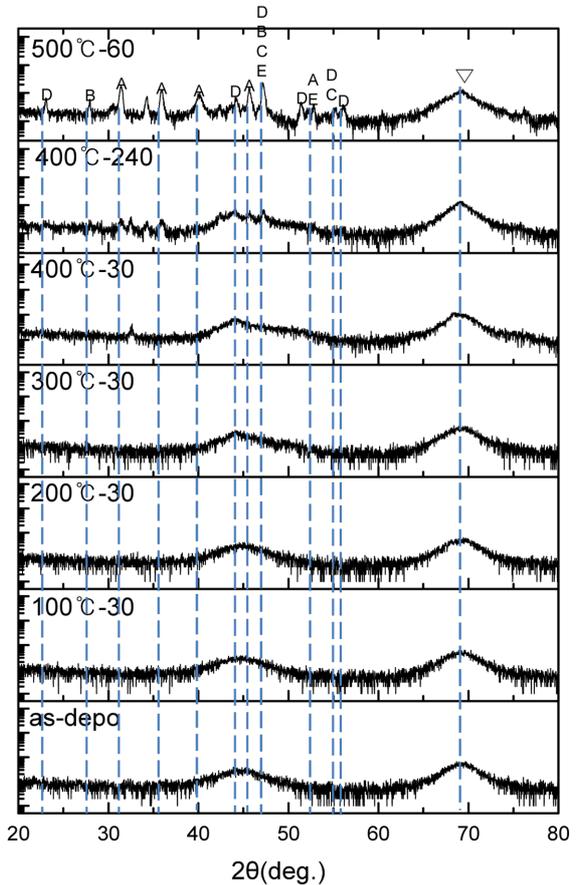


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni-W-P at 60°C for 10 minutes at annealing temperatures from 100°C to 500°C for 30 min each (A : Ni<sub>3</sub>P, B : Ni<sub>2</sub>Si, C : Ni<sub>2</sub>P, D : NiSi, E : NiP, ▽ : Si substrate).

그리고 04-0850를 참고하였다. 열처리 온도 400°C에서부터 실리콘 태양전지 기판과 니켈 사이에서 형성되는 규화니켈 및 Ni<sub>3</sub>P 상이 관찰되는 것을 확인할 수가 있다. 규화니켈은 Ni<sub>2</sub>Si, NiSi, NiSi<sub>2</sub>로

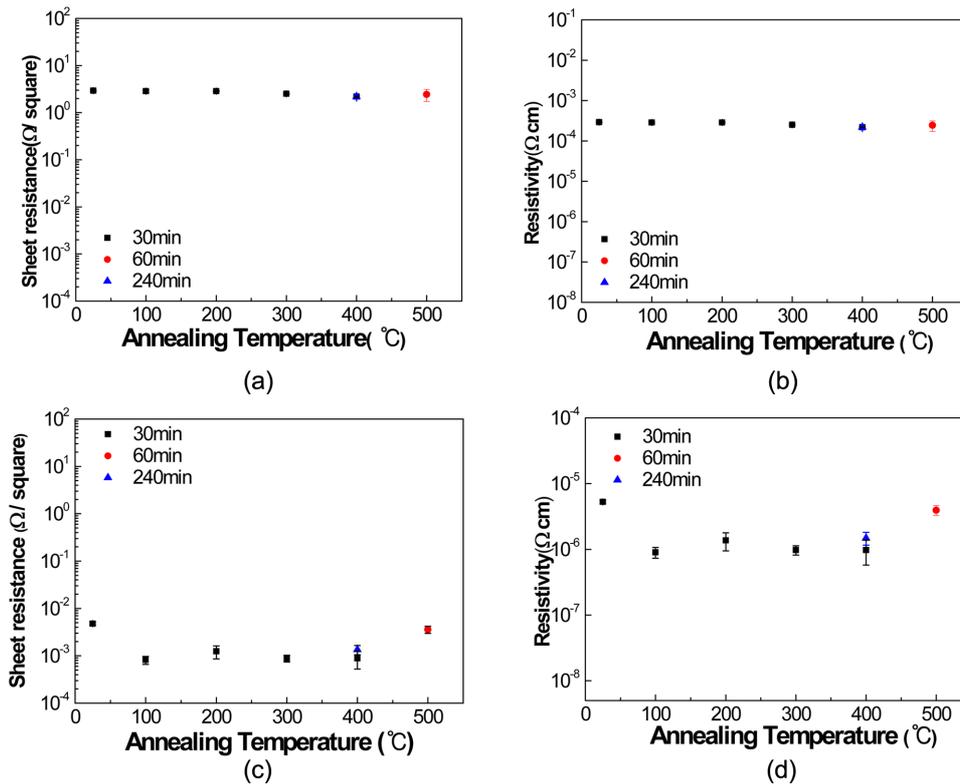


Fig. 4. Effects of annealing temperature on (a) sheet resistance of Ni-W-P, (b) resistivity of Ni-W-P, (c) sheet resistance of Ni-W-P/Cu and (d) resistivity of Ni-W-P/Cu.

분류할 수 있는데, 이는 각각 다른 온도(250 - 300°C, 300-700°C 그리고 > 700°C)에서 발견된다. 규화니켈의 work function ( $\text{Ni}_2\text{Si}$  - 0.7~0.75 eV,  $\text{NiSi}$  - 0.87 eV,  $\text{NiSi}_2$  - 0.79 eV)은 실리콘 태양전지 기관의 work function 차이로 인해 접촉저항에 긍정적인 효과를 끼치며 전기적 특성을 향상시킨다. 또한 기관과 구리 사이에서 접촉력을 증가시키기 때문에 기계적 특성을 향상시킨다고 보고된 바가 있다[4,21-24]. 특히  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}_2$  상에 비해 낮은 저항 값을 갖고 있는  $\text{NiSi}$  상 일수록 유리하다[25]. 즉, 규화니켈을 이용해 소자의 특성을 저하시키는 것을 막을 뿐만 아니라 구리가 실리콘 태양전지 기관으로 확산되는 것을 막아주는 장벽 역할을 한다. 또한 500°C에서  $\text{Ni}_3\text{P}$  상이 확인되었으며 이는 녹는점이 높은 텅스텐(W)때문에 낮은 비율로 원소들이 확산되어 결정화가 일어나며 이는 전기적 특성에 영향을 끼치게 된다.

그림 4의 (a)는 실리콘 태양전지 기관에 균일하게 Ni-W-P가 60°C에서 10분 동안 무전해 도금법을 이용해 전착된 샘플을 통해 열처리에 따른 면저항 값으로 평균적으로 약  $4.85 \Omega/\square$ 이다. (b)와 (c)는 실리콘 태양전지 기관에 Ni-W-P가 60°C에서 10분 동안 무전해 도금법을 이용해 전착시킨 후 1ASD로  $10\mu\text{m}$ 의 두께로 전착하기 위해 패러데이의

법칙(Faraday's law)을 적용해 전기 도금 법으로 구리를 전착시킨 다음 열처리를 진행한 샘플의 면저항 및 비저항 측정 결과이다. 아래의 식은 구리를 전착하기 위해 필요한 전류와 시간계산을 나타내는 패러데이의 법칙을 표시하였다[26].

$$t = \frac{\text{목표로 하는 두께}}{1\text{ASD} * \text{분당 도금되는 두께}}$$

$$1\text{ASD} = \text{A}/\text{dm}^2$$

이 식에서  $t$ 는 시간을 나타내며 ASD (Ampere per Square Deci-meter)는 전류밀도를 나타내며 단위면적  $1 \text{ dm}^2 (100 \text{ cm}^2)$ 당 전류의 크기를 나타낸다. (c)는 면저항 측정 결과로써 약  $0.01 \Omega/\square$ 이며 구리를 도금하지 않은 실리콘 태양전지 기관에 60°C에서 10분 동안 무전해 도금으로 전착된 Ni-W-P의 데이터인 그림 4의 (b) 데이터와 비교했을 때 전기전도도가 약  $10^{-2}$  증가한 것을 알 수 있다. 이는 전도성이 좋은 구리로 인한 결과로 사료된다. 또한, 비저항 측정 결과인 (d)는 면저항 측정 결과와 비슷한 양상을 보였으며 열처리 온도에 따른 전기적 특성은 특별한 차이를 보이지 않았다. 하지만 열처리 전에 비하여 약 5.8배 정도 낮아졌으면 이러한 이유는 XRD데이터에서는 뚜렷한 peak으로 나타나지 않았지만 규화니켈로 인한 결과로 사료된다. 그리고

500°C에서 열처리한 샘플에서 다른 열처리 온도에 비해 비교적 높은 저항 값으로 측정됐다. 이러한 결과는 그림 3의 XRD 데이터에서 고 저항인 NiSi<sub>2</sub> 및 Ni<sub>3</sub>P이 형성된 결과로 사료된다.

전착된 Ni-W-P층과 Si 태양전지의 접촉저항은 TLM (transmission line method)를 통하여 측정하였다. 태양전지의 접촉저항을 측정하기 위해 주로 사용되는 방법은 CTLM (circular transmission length method, 원형 접촉 비 저항)과 TLM이었다. 이는 특정한 형태의 전극들이 일정한 비율의 거리만큼 떨어져 있도록 형성한 후에 전극간의 거리에 따른 저항 값을 측정하는 방식이다. 이때 형성된 전극들의 형태가 동심원일 경우 CTLM, 직선 형태로 구성된 경우에는 TLM으로 구분한다. CTLM은 누설 전류를 차단하기 위해 메사 에칭 등의 추가적인 공정이 요구되지 않는 방법으로 형태는 동심원으로 띄고 있다. 이는 전극의 가장자리를 통해 누설되는 전류가 없기 때문에 샘플 제작에 용이하다는 장점이 있다. 하지만 동심원 형태의 전극을 인쇄해야 하기 때문에 실리콘 태양전지 기판을 절단하여 직접 샘플을 취득할 수가 없다[27,28]. 이에 반해, TLM은 완성된 태양전지를 직접 샘플을 이용해 측정을 할 수 있으며 면적당 저항 데이터의 개수를 늘릴 수 있어 추세선을 쉽게 파악할 수 있다는 장점이 있다. 또한 형태가 선형이기 때문에 전극의 선폭과 두께에 따른 접촉 비 저항의 영향을 정확하게 저항 값에 반영할 수 있기 때문에 CTLM의 동심원 형태의 전극 보다 정확하게 접촉 비 저항 측정이 가능하다[29-31]. 이 때문에 CTLM보다는 TLM으로 측정을 진행했다.

그림 5의 (a)의 패턴을 사진공정을 통하여 금속 전극을 형성했으며, 전극 패턴 사이의 거리에 따른 측정된 저항 값을 fitting하면 그림 6의 (b)와 같이 나타내어진다. fitting했을 때 금속 패드의 간격을 0

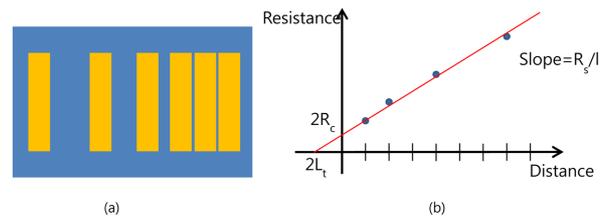


Fig. 5. Pattern for the transmission line method (TLM) to measure the specific contact resistivity between a metal and semiconductor. (a) mask pattern (b) fitting graph of TLM.

으로 외삽하면 2R<sub>c</sub>, 저항을 0으로 외삽하면 2L<sub>t</sub>를 알 수 있다. 또한 직선의 기울기로부터 접촉저항 값을 알 수 있으며 이 값을 아래의 식을 이용해 접촉 비 저항 값을 구했다. 이를 이용해 면 저항과의 관계를 알 수가 있다[31,32].

$$\rho_c = R_c * w * l, w < L_t \tag{1}$$

$$\rho_c = R_c * L_t * l, w > L_t \tag{2}$$

이때, ρ<sub>c</sub> (specific contact resistivity)는 접촉 비 저항, R<sub>c</sub> (contact resistance)는 접촉저항, w (width)는 금속의 폭, l (length)은 금속의 길이, 그리고 L<sub>t</sub> (transfer length)는 접촉에 있어 전자가 흘러나가기 전에 반도체 접촉 하부에서 이동하는 이동거리를 의미한다. w가 L<sub>t</sub>보다 작으면 (1)의 식을, w이 L<sub>t</sub>보다 클 경우 (2)의 식을 이용해서 접촉 비 저항 값을 도출할 수 있다. 또한 도출한 접촉 비 저항 값을 통해 아래의 식과 같이 면 저항과의 관계를 알 수가 있다[32,33].

$$R_{sheet} = \frac{R_c W}{L_t} \tag{3}$$

$$\rho_c = L_t^2 \tag{4}$$

그림 6은 실리콘 태양전지 기판에 무전해 도금된

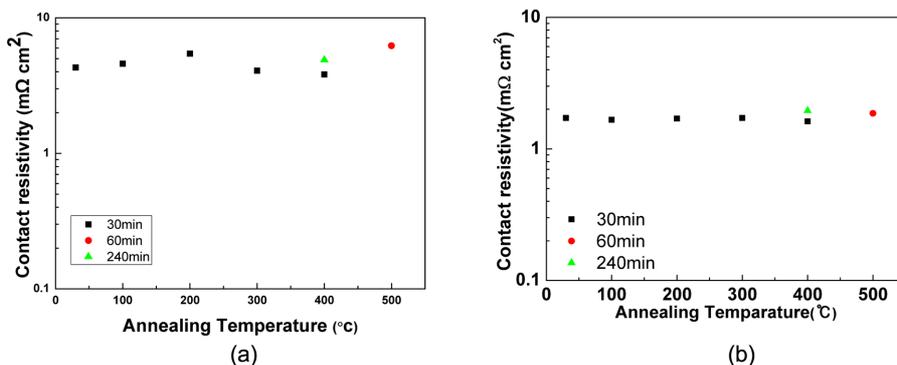


Fig. 6. Effects of annealing temperature on (a) the specific contact resistivity of Ni-W-P, (b) the specific contact resistivity of Ni-W-P/Cu.

Ni-W-P와 10 $\mu$ m의 구리가 전착된 Ni-W-P를 열처리 온도에 따라 접촉 비 저항 측정을 나타낸 결과이다. 접촉 비 저항 측정 결과인 그림 6의 (a)는 실리콘 태양전지 기판에 무전해 도금된 Ni-W-P를 약 1  $\mu$ m 전착된 것으로 평균적으로 4.767 m $\Omega$  cm<sup>2</sup>의 접촉 비 저항의 결과를 나타냈으며 열처리 온도에 따른 접촉저항은 같은 범위에 존재하기 때문에 열처리가 전기적 특성에 미치는 영향을 확인 할 수가 없었다. 그림 6의 (b)의 경우는 실리콘 태양전지 기판에 무전해 도금법을 이용해 1  $\mu$ m의 Ni-W-P를 전착한 후에 전기 도금을 이용해 10  $\mu$ m의 구리를 전착한 것이다. 이는 1.020 m $\Omega$  cm<sup>2</sup>의 접촉저항으로 측정되었으며, 전도성이 좋은 구리가 전착됨으로써 (a)의 데이터에 비해 접촉저항이 향상된 결과로 사료된다.

#### 4. 결 론

니켈은 구리가 실리콘 기판으로 확산되는 것을 막아주는 장벽 역할을 하며 저가이기 때문에 실리콘 태양전지 전극으로써 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 태양전지 전극의 접촉 물질로써 Ni-P에서 더 나아가 제 3의 원소인 W이 첨가된 Ni-W-P를 실리콘 태양전지 기판에 간단하고 대량 생산이 가능한 무전해 도금을 이용해 전착했으며 구리 전극 사이의 전기적 및 기계적 특성에 어떠한 영향을 끼치는지 알아봤다. 또한 열처리 공정을 진행 함으로써 실리콘 태양전지 기판과 니켈 사이에 규화니켈(nickel silicide)을 형성한 것을 X-ray diffraction (XRD)를 통해 확인했으며 그 외에 sheet resistance와 resistivity를 측정했다. 또한 안정된 조건으로 Ni-W-P가 전착된 실리콘 태양전지 기판에 전기 도금을 이용해 구리를 도금했다. 이 샘플을 이용해 접촉 비 저항을 TLM방법을 이용해 측정한 결과 1.020 m $\Omega$  cm<sup>2</sup>로 확인했으며 열처리 온도에 따른 접촉 비 저항은 같은 범위에 존재했기 때문에 열처리 공정이 전기적 특성에 미치는 영향을 확인할 수가 없었다.

#### Acknowledgement

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20133030010890)입니다.

#### References

- [1] Kamp, M., et al., Economic evaluation of two-step metallization processes for silicon solar cells, *Energy Procedia*, 8 (2011) 558-564.
- [2] L. E. Kyung, et al., Self-aligned Ni-P ohmic contact scheme for silicon solar cells by electroless deposition, *Electronic Materials Letters*, 8 (2012) 391-395.
- [3] Hilali, Mohamed M., et al. Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells. *Journal of electronic materials*, 35 (2006) 2041-2047.
- [4] L. J. Doo, H. Y. Kwon, and S. H. Lee., Analysis of front metal contact for plated Ni/Cu silicon solar cell. *Electronic Materials Letters*, 7 (2011) 349-352.
- [5] Lauwers, Anne, et al., Ni based silicides for 45nm CMOS and beyond, *Materials Science and Engineering B*, 114 (2004) 29-41.
- [6] Bucher, E., et al., Work function and barrier heights of transition metal silicides, *Applied Physics A*, 40 (1986) 71-77.
- [7] Brenner, A., and G. Riddel. Nickel plating by chemical reduction. US Patent 2,532,282, 1950. *J. Res. Natl. Bur. Stand* 37 (1946) 1.
- [8] Mallory, G. O., and J. B. Hajdu., *Electroless Plating Fundamentals and Applications*, Noyes, (1990) 263.
- [9] L. M. Abrantes and J. P. Correia, On the Mechanism of Electroless Ni-P Plating, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2356-2360.
- [10] Wei-Yu Chen, et al., Crystallization behaviors and microhardness of sputtered Ni-P, Ni-P-Cr and Ni-P-W deposits on tool steel, *Surface and Coatings Technology*, 182 (2004) 85-91.
- [11] H. F. Hsu, et al., Mechanism of immersion deposition of Ni-P films on Si (100) in an aqueous alkaline solution containing sodium hypophosphite, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4786-4791.
- [12] D. B. Lewis and G. W. Marshall, Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorus alloy deposits, *Surface and Coatings Technology*, 78 (1996) 150-156.
- [13] Liu Hong, et al., Comparative study of microstructure and corrosion resistance of electroless Ni-WP coatings treated by laser and furnace-annealing, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) 1024-1031.
- [14] Liu. H., et al., Microstructure and corrosion performance of laser-annealed electroless Ni-W-P coatings, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 1549-1555.

- [15] Yi-Ying Tsai, et al., Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits, *Surface and Coatings Technology*, 146 (2001) 502-507.
- [16] S. B. Antonelli, et al., Determining the role of W in suppressing crystallization of electroless Ni–W–P films, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) J46-J49.
- [17] E. Valova, et al., Comparison of the structure and chemical composition of crystalline and amorphous electroless Ni-WP coatings, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C385-C391.
- [18] Ichiro Koiwa, Masahiko Usuda and Tetsuya Osaka, Effect of Heat-Treatment on the Structure and Resistivity of Electroless Ni-W-P Alloy Films, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1222-1228.
- [19] L. I. Stepanova, T. I. Bodrykh, and V. V. Sviridov, The effect of tungsten inclusion into nickel-phosphorus films on their thermal and barrier properties, *Metal Finishing*, 99 (2001) 50-58.
- [20] C. Boulord, et al., Electrical and structural characterization of electroless nickel–phosphorus contacts for silicon solar cell metallization, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) H742-H745.
- [21] N. Stavitski, et al., Systematic TLM measurements of NiSi and PtSi specific contact resistance to n- and p-type Si in a broad doping range, *Electron Device Letters*, IEEE 29 (2008) 378-381.
- [22] M. Tinani, et al., In situ real-time studies of nickel silicide phase formation, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19 (2001) 376-383.
- [23] D. K. Schroder, and D. L. Meier, Solar cell contact resistance—a review, *Electron Devices*, IEEE Transactions on 31 (1984) 637-647.
- [24] E. Bucher, et al., Work function and barrier heights of transition metal silicides, *Applied Physics A*, 40 (1986) 71-77.
- [25] F. Deng, et al., Salicidation process using NiSi and its device application, *Journal of applied physics*, 81 (1997) 8047-8051.
- [26] Mehul C. Raval, and Chetan S. Solanki, Review of Ni-Cu based front side metallization for c-Si solar cells, *Journal of Solar Energy*, 2013 (2013).
- [27] H. Kato, et al., Characterization of specific contact resistance on heavily phosphorus-doped diamond films, *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 782-785.
- [28] L. Lewis, P. P. Maaskant and B. Corbett, On the specific contact resistance of metal contacts to p-type GaN, *Semiconductor science and technology*, 21 (2006) 1738.
- [29] P. N. Vinod, et al., A novel method for the determination of the front contact resistance in large area screen printed silicon solar cells, *Semiconductor science and technology*, 15 (2000) 286.
- [30] P. N. Vinod, Specific contact resistance measurements of the screen-printed Ag thick film contacts in the silicon solar cells by three-point probe methodology and TLM method, *J. Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 22 (2011) 1248-1257.
- [31] P. N. Vinod, The electrical and microstructural properties of electroplated screen-printed Ag metal contacts in crystalline silicon solar cells, *RSC Advances*, 3 (2013) 14106-14113.
- [32] H. H. Berger, Models for contacts to planar devices, *Solid-State Electronics*, 15 (1972) 145-158.
- [33] Dieter K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization 2nd ed*, (1998), John Wiley & Sons, Inc., Publication.