

결정질 실리콘 태양전지에 적용될 도금전극 특성 연구

김범호, 최준영, 이은주, 이수홍
세종대학교 전자공학과 전략에너지개발사업단

Investigation of Plated Contact for Crystalline Silicon Solar Cells

Bum-ho Kim, Jun-young Choi, Eun-joo Lee, Soo-hong Lee
Strategic Energy Research Institute, Dept. of Electronic Engineering, Sejong Univ.

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.

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.

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

Key Words : Nickel, Copper, Electroplating, Electroless plating, Solar cells

1. 서 론

현재 실리콘 태양전지의 한계 중에서 특히 표면의 금속 전극에 의해 입사되는 태양광의 shading loss, 전극과 기판의 접촉 불량, 전극 소재의 저항 손실 등은 태양전지의 효율을 낮추는 주요 factor로 작용한다.

스크린 프린팅 태양전지는 전극형성방법이 간단하고 대량생산에 적합한 장점이 있지만, 전극물질이 순수한 은이 아니라 glass frit성분을 포함하고 있기 때문에 비저항이 크고 실제 실리콘과 접촉하는 은의 면적이 작고 전극형성 중에 전극 하부에 있는 도핑농도가 높은 에미터 부분에 일부 에칭이 일어나기 때문에 전극저항이 크다는 단점이 있다[1].

일반적으로 고효율 실리콘 태양전지의 전극은 증착법(evaporation)으로 형성하는 Ti/Pd/Ag를 사용한다. 하지만 진공장비를 사용하고, 전극 재료 자체가 매우 고가인 점을 감안하면 태양전지 제작비용을 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 함몰 전극에 적용되어 그 성능을 입증한 바 있다[2].

Ni은 약 400~600°C에서 열처리한 경우 Nickel silicide(NiSi₂)를 형성하여 실리콘 기판과 Cu 전극 사이에

서 접착력이 좋게 하기 때문에 기판과 전극의 기계적 및 전기적 특성을 향상시킨다. 또한 Cu가 기판으로 확산되는 것을 막아주는 역할을 한다[3,4]. 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.

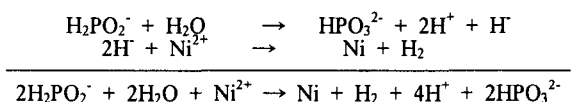
본 논문에서는 고효율 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위하여 도금법을 이용한 Ni/Cu 전극의 형성 과정과 그 특성에 대해서 알아보기로 한다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 단결정 실리콘 웨이퍼는 붕소(Boron)가 도핑된 p-type으로, 비저항이 0.1~0.9 Ωcm이고, 3.3×3.3 cm² 크기를 가진다. 기판 위에 면저항이 약 20~22 Ω/sq.(avg.)인 n+ 에미터를 형성했다. Ni layer는 실리콘 웨이퍼의 면저항에 따라 그 특성이 달라지는데 본 실험에서는 면저항을 일정하게 하여 실험 변수를 최소화 하였다.

Ni/Cu 전극을 형성하기 위한 pattern mask 역할로 Photo Resist(PR)를 사용하였고, 이를 도포한 후 사진식각기술(Photolithography)을 이용하여 patterning을 해 주었다.

Ni 무전해도금 수용액은 염화니켈(Nickel Chloride, NiCl₂·6H₂O)을 주요 성분으로 하고, 환원제로서 차아인산나트륨(Sodium hypophosphite, NaH₂PO₂·H₂O)을, 착화제로는 트리암모늄 구연산염(Triammonium citrate, (NH₄)₃C₆H₅O₇)을 사용하였다. 화학 반응은 다음의 2 단계로 이루어진다.



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

표 1. Ni 무전해도금의 공정변수

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

Cu 전해도금 용액은 황산구리염(Cupric sulfate, CuSO₄ · 5H₂O)과 황산(Sulphuric acid, H₂SO₄)을 섞은 수용액을 사용하였고 실험 공정변수는 표 2.와 같다.

표 2. Cu 전해도금의 공정변수

전류밀도	100 mA/cm ²	150 mA/cm ²	200 mA/cm ²
Dipping time	5분	10분	20분

3. 결과 및 고찰

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

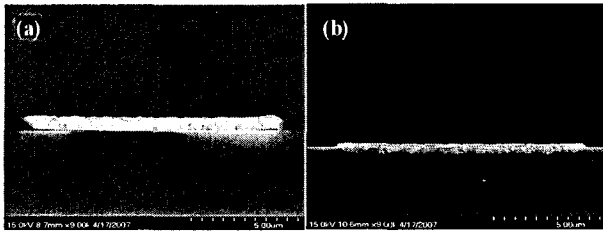


그림 1. (a) PR mask patterning한 후에 Ni 무전해도금막을 형성한 실리콘 기판, (b) PR mask를 제거하고 열처리한 실리콘 기판 (X 9,000)

Ni 무전해도금 막은 조성된 수용액에서 80 $^{\circ}$ C, 3분간 진행했을 때 1 μ m 정도의 두께를 형성하여 표 1.의 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(NiSi₂)가 형성되었고, 이는 형성된 Ni 무전해도금 막이 Cu가 형성되기 위한 seed layer로써의 역할을 함은 물론 Cu가 Si 내로 확산하여 소자의 성능을 저하시키는 것을 막는 barrier의 역할을 할 수 있음을 의미한다.

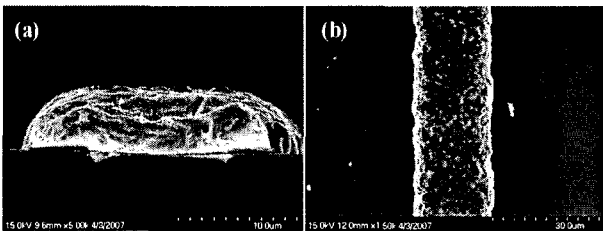


그림 2. (a) Ni seed layer가 형성된 기판 위에 전류밀도 100 mA/cm²에서 10분간 형성한 Cu 전극 단면 (X 5,000) (b) 같은 조건에서의 전극 표면 (X 1,500)

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

Cu 전극을 형성하고 400 $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리를 해준 결과, 선폭은 전류밀도 100 mA/cm²에서 10분 이상 형성한 전극이 20 μ m 정도로 균일하게 형성되었다. 하지만 전류밀도가 200 mA/cm²가 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 1 μ m의 Ni seed layer의 실리콘 기판을 전류밀도 100 mA/cm²에서 약 20 μ m의 선폭을 가지는 전극이 형성됨을 알 수 있었다. 또한 이것은 전해도금법으로 형성되는 전극의 단면 모양이 반원형이라기보다는 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 N₂ 분위기에서 400 $^{\circ}$ C, 30분의 조건으로 수립하였다.

감사의 글

본 연구는 서울시 전략산업 혁신 클러스터 육성 지원사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Mohamed M. Hilali, "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
- [2] 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
- [3] S. P. Murarka, in "Silicides for VLSI applications" (Academic press, 1993), p.78
- [4] Yaozhi Huand Sing Pin Tay, J. Vac.Sci.Technol. A16(3), 1998, p.1820