

태양전지의 저가격·고효율화를 위한 Ni/Cu/Ag 전극에 관한 연구

조경연, 이지훈, 이수홍
세종대학교 전략에너지연구소

The Research of Solar Cells Applying Ni/Cu/Ag Contact for Low Cost & High Efficiency

Kyeong-Yeon Cho, Ji-Hun Lee and Soo-Hong Lee
Strategic Energy Research Institute, Sejong University

Abstract : The metallic contact system of silicon solar cell must have several properties, such as low contact resistance, easy application and good adhesion. Ni is shown to be a suitable barrier to Cu diffusion as well as desirable contact metal to silicon. Nickel monosilicide(NiSi) has been suggested as a suitable silicide due to its lower resistivity, lower sintering temperature and lower layer stress than TiSi₂.

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 0.2~0.6 Ω·cm, 20 × 20 mm², CZ(Czochralski) wafer.

Key Words : Nickel, Copper, Silver, Plating, Light-induced plating, Solar cells

1. 서 론

태양전지의 효율을 최대화하기 위해서는 전기적·광학적 손실을 최소화 시켜야 한다. 이 중 전기적 손실을 최소화 하는 방법으로는 직렬저항에 의한 에너지 손실과 누설전류를 줄이는 방법이 있다. 태양전지에서 직렬저항은 FF(Fill Factor)와 J_{sc}를 감소시켜 결과적으로 output power를 감소시킨다. 직렬저항에는 기판과 전극 물질 사이의 저항, Emitter의 면저항, 기판의 저항, 상부 전극의 저항, Grid의 저항 등 여러 가지 성분으로 구성되어 있다.

Ni은 Cu의 Diffusion barrier 역할을 할 뿐만 아니라 Nickel silicide를 형성하여 실리콘 기판과 Cu 전극 사이에서 기계적·전기적 특성을 향상시킨다.[1],[2] Nickel silicide는 Ni₂Si(200~300 °C), NiSi(300~700 °C), NiSi₂(700~900 °C)로 Sintering 온도에 따라 순차적으로 변화한다.[3] 이 중 NiSi의 저항은 14 μΩ·cm으로 고효율 실리콘 태양전지의 전극인 TiSi₂ (13~16 μΩ·cm)와 유사하다.[4]

Cu와 Ag의 경우 LIP(Light-induced plating)으로 형성한다. LIP은 Cell의 전면 전극을 광기전력 효과를 이용하여 증착하는 것으로 Cell을 전해액이 담겨져 있는 Plating bath에 담고 전면에 빛을 가하면 빛에 의해 Cell에 형성된 전자가 전면전극으로 모이게 되어 전면 전극에 도금이 되는 원리이다.[5]

Copper의 경우 전기전도도가 0.596×10⁶ /Ω·cm로 태양전지의 대부분의 전극에 사용되는 Silver (0.63×10⁶ /Ω·cm)에 비해 크게 떨어지지 않으며 금속 원재료의 가격적인 면에서 Cu의 경우 Ag 가격보다 120배 이상 저렴하다. Cu 전극 형성 후 Ag를 도금법을 이용하여 형성하는데 이는 Copper가 대기중에 오래 노출될 경우 쉽게 산화되는 점을 방지하기 위함이다.

2. 실험

본 실험에서는 P-type, (100), 비저항 0.2~0.6 Ω·cm, 크기 20 × 20 mm²인 CZ wafer를 사용하였다. 먼저 기판을 Cleaning 공정을 거친 후 세정된 Wafer를 Conventional furnace에서 약 50 Ω/sq의 면저항을 가지는 Emitter를 형성한다. PSG를 제거 후 Conventional furnace에서 약 1100Å의 두께를 갖는 산화막을 형성한다. 후면 전극 및 BSF를 형성하기 위하여 후면 Aluminum을 Screen printing으로 형성한다. Mask aligner를 이용하여 pattern을 형성한다.

Ni 무전해 도금은 Ni²⁺와 H₂PO₄⁻ ion의 산화·환원 반응을 이용하는 것으로 본 실험에서는 Nickel chloride (NiCl₂·6H₂O)를 주 성분으로 하고, 환원제로 Sodium hypophosphite (NaH₂PO₂·H₂O)를 갖는 solution 사용하였다. 또한 PH 조절을 위해 Ammonia solution을 이용해 8.5 ~ 8.7을 유지하였다. 후에 RTP를 이용하여 Sintering공정을 진행하였다.

Cu의 경우 Ni/Cu/Ag 전극의 Main 전극으로 Electro plating과 Light-induced plating 법을 동시에 이용하여 증착한다. 도금액의 주성분은 Cupric sulfate (CuSO₄·5H₂O)와 Sulfuric acid(H₂SO₄)으로 이루어져있다. Sulfuric acid의 역할은 도금액의 전도도를 향상시킴으로써 낮은 전압에서 전류밀도를 얻고자 하는데 있다. 실험에서의 공정 변수는 다음과 같다.

표 1. Cu 도금의 공정 변수

전류밀도 변화(Dipping time 10min)			
전류밀도	1A/dm ²	1.5A/dm ²	2A/dm ²
Dipping time 변화 (전류밀도 1A/dm ²)			
Dipping time	10min	15min	20min

Ag는 Cu의 산화를 방지하기 위한 Cu 전극 Passivation 용도로 사용된다. Ag의 경우 Atomic mass가 107.87로 Cu(63.55)보다 많이 높고 전극 Passivation 용도로 사용되므로 Light-induced plating만으로 도금 가능하다. 수용액의 주요 성분은 Silver cyanide, Potassium cyanide로 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림.1 (a)는 Plated Ni, (b)는 형성된 Ni막을 RTP로 Sintering하여 NiSi를 형성한 SEM image이다. (a)에서는 85℃에서 10분간 증착하였을 경우로 1~2 μm 두께의 Nickel 막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었고, (b)에서는 380℃에서 20min간 Sintering하였을 경우 약 0.3~0.4 μm의 두께를 갖는 NiSi가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 50 Ω./sq의 면저항을 갖는 Emitter가 약 0.5 μm의 Junction depth를 가지므로 Shunting path를 형성하지 않으면서 접촉저항을 줄이는 NiSi가 형성되었음을 의미한다. 이로써 형성된 Ni 막은 Cu가 형성되기 위한 Seed layer로써의 역할을 함은 물론 Cu가 Si으로 확산되어 소자의 성능을 저하시키는 것을 막는 Barrier역할을 할 수 있음을 의미한다.

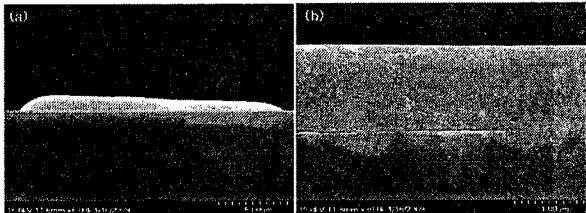


그림 1. (a) Ni 도금막의 SEM image, (b) Sintering 공정을 통하여 NiSi를 형성한 SEM image

그림 2. (a)는 Ni막 위에 Cu를 전류밀도 1 A/dm², 10 min동안 Electro & Light-induced plating후, Ag를 1 min동안 Light-induced plating한 Ni/Cu/Ag 전극, (b)는 Cu 전류밀도를 2 A/dm²으로 하였을 때의 SEM image이다. 그림 (b)에서 보이는 바와같이 Cu를 도금시 장시간 혹은 높은 전류 밀도로 도금 할 경우 Ni와 Si 계면과의 접착력이 약하여 Ni이 Cu 막의 두께를 견디지 못하고 Silicon으로부터 쉽게 떨어지는 현상을 관찰 할 수 있었다.

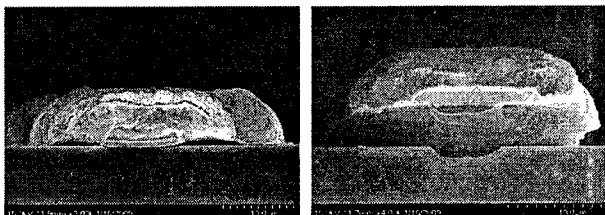


그림 2. (a) Ni/Cu/Ag전극 SEM image, (b) Cu전류밀도가 높아 Ni과 Si사이의 계면분리가 일어난 SEM image .

4. 결론

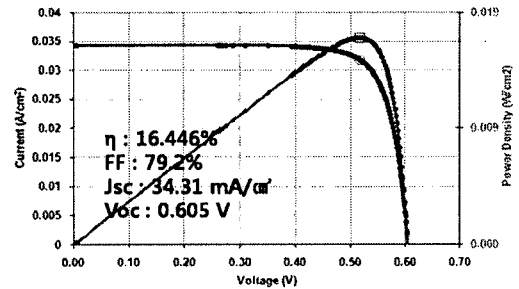


그림 3. Ni/Cu/Ag전극을 적용한 태양전지의 Light I-V curve 및 parameter

그림 3.은 Ni를 약 1 μm, Cu를 1 A/dm², 10 min의 조건에서 약 4 μm, Ag를 Photo current를 이용하여 약 1.5 μm로 형성하여 약 20 μm의 선폭을 가지는 Ni/Cu/Ag 전극태양전지의 Light I-V curve 및 parameter이다. 이는 에너지변환효율이 16.446%로 SPSC(Screen Printing Solar Cells)에 비해서 월등히 높지 않은 효율을 나왔으나 추후연구를 통해 Ni/Si 계면에서의 adhesion강화, Cu 증착 조건 변화를 통한 Aspect ratio 향상 및 균일한 silicide형성 등이 개선이 된다면 SPSC를 대체할 저가격·고효율 태양전지의 제작에 일조할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

참고 문헌

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Yaozhi Hu, Sing Pin Tay, "Spectroscopic ellipsometry investigation of nickel silicide formation by rapid thermal process", J.Vac.Sci.Technol.A Vol 16, No. 3, May/June 1998
- [4] 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
- [5] 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