

결정질 실리콘 태양전지의 저가 고 효율화를 위한 Ni/Cu/Ag 전극 태양전지

조경연*, 이지훈**, 이수홍***

*세종대학교 전략에너지 연구소(kycho@sju.ac.kr), **세종대학교 전략에너지 연구소(jhl@sju.ac.kr),
***세종대학교 전략에너지 연구소(shl@sejong.ac.kr)

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

Kyeong-yeon Cho*, Ji-hun Lee**, Soo-hong Lee***

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

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

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

Abstract

In high-efficiency crystalline silicon solar cells, If high-efficiency solar cells are to be commercialized , It is need to develop superior contact formation method and material that can be inexpensive and simple without degradation of the solar cells ability. For reason of plated metallic contact is not only high metallic purity but also inexpensive manufacture. It is available to apply mass production. Especially, Nickel, Copper and Silver are applied widely in various electronic manufactures as easily formation is available by plating.

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 14.68 % on 0.2~0.6 Ω·cm, 20 × 20 mm², CZ(Czochralski) wafer.

Keywords : Nickel, Copper, Silver, electro/electroless plating, LIP(Light-induced plating), Solar cells,

기 호 설 명

CZ	: Czochralski
PSG	: Phosphorous Silicate Glass
BSF	: Back Surface Field
SEM	: Scanning Electron Microscope

1. 서 론

태양전지의 효율을 최대화하기 위해서는 전기적·광학적 손실을 최소화 시켜야 한다. 이를 위해서는 태양전지의 발전 원리인 빛 흡수, Carrier 생성, Carrier 분리, Carrier 수집이 원활히 이루어 져야 한다. 이 중 Carrier를 효과적으로 수집하는 방법으로는 직렬저항(Series resistance)에 의한 에너지 손실과 누설전류를 줄이는 방법이 있다. 태양전지에서 직렬저항은 FF(Fill Factor)와 단락전류밀도(J_{sc} : Short circuit current density)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.

현재 상업용 태양전지의 대부분은 전극 형성 방법이 용이하고 대량생산에 적합한 이유로 Screen printing 태양전지를 사용하고 있다. 단점은 전극물질이 순수한 은이 아닌 Glass frit 성분을 포함하고 있어 열처리 후 전기전도도가 순수 금속에 비해 3배 이상 낮아진다. 또한 낮은 Aspect ratio (height/width), 높은 Contact 저항, 낮은 Cell 효율에 비해 높은 Metal paste 가격이 단점으로 나타나고 있다[2].

일반적으로 고효율 실리콘 태양전지의 전극은 Ti/Pd/Ag를 Evaporation으로 형성하여 사용한다. 이와 같이 형성한 전극은 낮은 직렬 저항에 의해 변환효율을 높여주는 하지만 진공장비의 사용과, 전극 재료 자체가 매우 고가인 이유로 양산에 적용되지 못하고

있다.

태양전지의 전극을 형성하는 방법으로 Screen printing, Evaporation 외에도 Sputtering, 도금법 등이 있다. 이와 같은 방법들 중 도금법은 제작이 용이하고 저렴하며, 대량 생산이 가능할 뿐만 아니라 형성되는 금속의 순도가 높아 다양한 전자 제품 제작에 적용되고 있다. 특히 Nickel, Copper, Silver 모두 도금법으로 쉽게 형성이 가능한 재료로서 각종 전자 제품 제작에 널리 적용될 뿐만 아니라 태양전지에서도 무전해 도금법을 이용한 BCSC(Buried Contact Solar Cell)의 함몰 전극에 적용되어 현재 BP Solar, Uniserch Ltd에서 양산 중에 있다.[2]

2. Ni, Cu, Ag 도금을 위한 예비적 고찰

Nickel은 Cu가 Silicon substrate로 확산되는 것을 막아주는 Diffusion barrier 역할을 할 뿐만 아니라 Nickel monosilicide(NiSi)를 형성하여 실리콘 기판과 Cu 전극 사이에서 접촉력을 좋게 하기 때문에 Silicon substrate와 전극의 기계적·전기적 특성을 향상시킨다.[3],[4] Nickel silicide는 Ni_2Si (200~300 °C), NiSi(300~700 °C), $NiSi_2$ (700~900 °C)로 Sintering 온도에 따라 순차적으로 변화한다.[5] 이 중 NiSi의 저항은 $14 \mu\Omega \cdot cm$ 으로 고효율 실리콘 태양전지의 전극인 $TiSi_2$ ($13 \sim 16 \mu\Omega \cdot cm$)와 유사하다.[6]

Cu와 Ag의 경우 Light-induced plating(LIP)으로 형성한다. Light-induced plating은 Cell(태양전지)의 전면 전극을 광기전력 효과(Photovoltaic effect)를 이용하여 증착하는 것으로 Cell을 전해액이 담겨져 있는 Plating bath에 담그고 전면에 빛을 가하면 빛에 의해 Cell에 형성된 전자가 전면전극으로 모이게 되어 전면 전극에 도금이 되는 원리이다. Cell의 후면에는 음극 전류를 흘려주는데, 이는 상대적으로 후면이 Positively charge되어 후면 전극에 손상이 가는 것을 막기 위함이다.

다.[7]

Copper의 경우 전기전도도가 $0.596 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$ 로 태양전지의 대부분의 전극에 사용되는 Silver ($0.63 \times 10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$)에 비해 크게 떨어지지 않으며 금속 원재료의 가격적인 면에서 Cu의 경우 약 3.9 \$/kg, Ag는 약 476.5 \$/kg로 Ag의 가격이 Cu의 가격의 120배 이상이다. 이는 급격히 커지는 태양전지 시장에서 전극 재료인 Silver를 Copper로 대체할 경우 전극 재료 비용을 현저히 낮추게 되어 태양전지의 저가격·고효율화에 일조하게 된다. Cu의 경우 전극 형성 후 Ag를 도금법을 이용하여 형성하는데 이는 Copper가 대기중에 오래 노출될 경우 쉽게 산화되는 점을 방지하기 위하여 전극 Passivation의 용도로 사용된다.

3. 실험

본 실험에서는 Boron이 doping된 P-type, 결정방면 (100), 비저항 $0.2 \sim 0.6 \Omega \cdot \text{cm}$, 크기 $20 \times 20 \text{ mm}^2$, 두께 $500 \sim 550 \mu\text{m}$ 인 CZ wafer를 사용하였다. 먼저 기판을 RCA I·II 기법으로 Cleaning 공정을 거친 후, Diluted HF 용액에 수 초 동안 담구어 표면에서의 불순물 및 자연 산화막(Native oxide)을 제거한다. 세정된 Wafer를 Phosphorous solid source를 사용하여 Conventional diffusion furnace에서 약 $50 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 가지는 Emitter를 형성한다. BOE(Buffered Oxide Etch)를 이용하여 PSG를 제거 후 Conventional oxidation furnace에서 약 1100\AA 의 두께를 갖는 산화막을 형성한다. 후면 전극 및 BSF를 형성하기 위하여 후면 Aluminum을 Screen printing으로 형성한다. Photolithography법으로 Mask aligner를 이용하여 Mask pattern을 형성한다.

3.1 Nickel plating

Ohmic contact과 Cu의 Diffusion barrier를

형성하기 위하여 Nickel을 무전해 도금을 이용하여 형성한다. Nickel 무전해 도금의 경우 도금액에 포함된 P, B와 같은 불순물에 따라 열처리 공정에서 불순물이 실리콘 내부로 Doping 되어 전기적 특성에 영향을 주게 된다.[8]

Ni 무전해 도금은 Ni^{2+} 와 H_2PO_2^- ion의 산화·환원 반응을 이용하는 것으로 환원제의 산화반응에 의해 도금액 중의 금속이온이 환원되어 피 도금체 위에 석출되는 것으로 실리콘 표면에서 Ni 막이 형성되는 과정은 다음과 같다.

- (1) 실리콘 표면에 Ni^{2+} 와 H_2PO_2^- ion 등의 반응물질 확산
- (2) 실리콘 표면에 반응 물질 흡착
- (3) 표면에서 화학적 반응
- (4) 표면으로부터 반응물질(HPO_3^{2-} , H_2 , H^+) 탈착

(5) 반응물질들이 표면으로부터 떨어져 확산
본 실험에서는 Nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 주성분으로 하고, 환원제로 Sodium hypophosphite ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다. 또한 PH 조절을 위해 Ammonia solution을 이용해 8.5 ~ 8.7을 유지하였다. 도금 중에는 위와 같은 화학 반응에 의하여 H_2 기포들이 형성되는데 이 들이 실리콘 기판에서 잘 제거 되지 않으면 H_2 기포위에 Ni 막이 형성될 수 있으므로 적절한 rpm으로 Stirring 해주어야 한다. 약 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 두께의 Ni 막을 형성하기 위하여 85°C 에서 10분간 수용액에서 증착하였다.

3.2 Nickel sintering

Ni과 Si 사이의 전기적 기계적인 접촉을 이루기 위하여 Sintering 공정을 통하여 Nickel monosilicide를 형성한다. Ni은 Sintering 중에 산화막이 형성되기 쉬운데 이는 이후의 Copper 도금이 안 되는 역할을 하므로 주의해야 한다.

Sintering 시간이 너무 길거나 온도가 너무 높으면 Ni이 Si 안으로 확산되어 들어가 pn-junction 부근에서 Shunting path 되어 cell의 Voc(open circuit voltage)를 낮추는 역할을 하고, Sintering 시간이 너무 짧거나 온도가 너무 낮으면 접촉저항이 커져서 전지의 FF(Fill Factor)을 낮추는 역할을 한다.

본 실험에서는 RTP(rapid thermal process)를 이용하여 380 °C, 20 min간 Sintering 하였다.

3.2 Copper electro & light-induced plating

Cu의 경우 Ni/Cu/Ag 전극의 Main 전극으로 Electro plating과 Light-induced plating 법을 동시에 이용하여 증착한다. 도금액의 주성분은 Cupric sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)와 Sulfuric acid(H_2SO_4)으로 이루어져 있다. Sulfuric acid의 역할은 도금액의 전도도를 향상시킴으로써 낮은 전압에서 전류밀도를 얻고자 하는데 있다.

실험에서의 공정 변수 및 모식도는 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

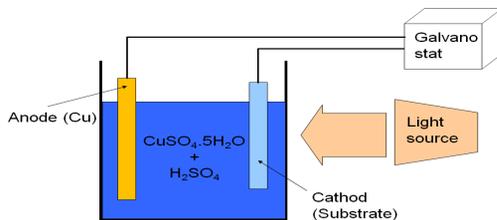


그림 1. Cu electro & light-induced plating의 모식도

3.2 Silver light-induced plating

Ag는 Cu의 산화를 방지하기 위한 Cu 전극

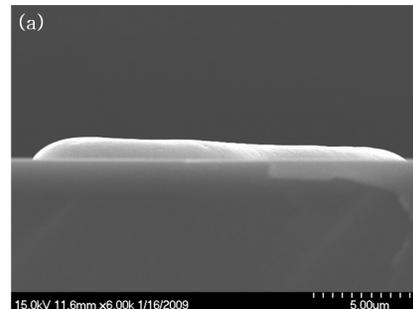
Passivation 용도로 사용된다. Ag의 경우 Atomic mass가 107.87로 Cu(63.55)보다 많이 높고 전극 Passivation용도로 사용되므로 Light-induced plating만으로 도금 가능하다.

수용액의 주요 성분은 Silver cyanide, Potassium cyanide로 이루어졌다.

4. 결과 및 고찰

아래 그림(그림 2)은 85°C, 10 min, pH 8.5 ~8.7, Stirring 150 rpm으로 Electroless plating된 nickel막과, Nickel silicide(NiSi)를 형성하기 위하여 RTP로 380 °C에서 20 min간 Sintering 한 Nickel 막의 SEM image이다.

그림 2의 (a) SEM image에서는 약 1~2 μm 두께의 Nickel 막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었고, (b)에서는 약 0.3~.0.4 μm의 두께를 갖는 Nickel monosilicide가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 50 Ω./sq의 면저항을 갖는 Emitter가 약 0.5 μm의 Junction depth를 가지므로 Shuntig path를 형성하지 않으면서 접촉저항을 줄이는 NiSi가 형성되었음을 의미한다. 이로써 형성된 Ni 막은 Cu가 형성되기 위한 Seed layer로서의 역할을 함은 물론 Cu가 Si으로 확산되어 소자의 성능을 저하시키는 것을 막는 Barrier역할을 할 수 있음을 확인할 수 있었다.



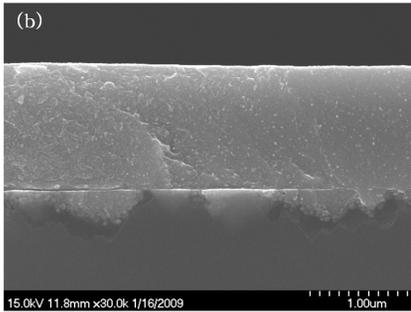


그림 2. (a) Electroless Ni 도금막이 형성된 sample의 SEM image, (b) RTP를 이용하여 380 °C, 20 min간 열처리한 sample의 SEM image

위와 같이 형성된 Nickel seed layer위에 Copper를 Electro & Light-induced plating 후 Ag를 Light-induced plating하였다. Cu를 도금시 전류밀도가 너무 높으면 전극의 조밀도가 낮아져 쉽게 떨어지는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 장시간 혹은 높은 전류밀도로 도금 할 경우 Ni와 Si의 접착력이 약하여 Nickel 막이 Cu의 Mass를 견디지 못하고 Silicon으로부터 쉽게 Peeling이 일어나는 현상을 관찰 할 수 있었다.

아래 그림(그림 3)은 위에서 형성한 Ni막 위에 Cu를 전류 밀도 1A/dm², 10 min동안 Electro & Light-induced plating후, Ag를 1 min동안 Light-induced plating한 Ni/Cu/Ag 전극의 SEM image이다.

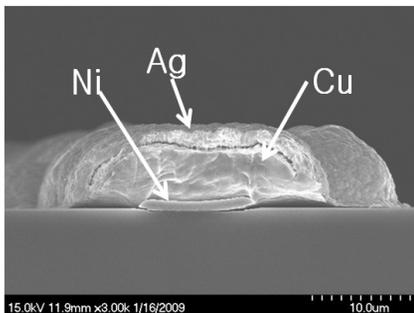


그림 3. Plated Ni/Cu/Ag 전극의 SEM image

위의 그림에서 보이는 바와 같이 Ni 과 Si과의 계면에서의 분리가 일어나는 현상을 볼

수 있는데 이는 Grid 단면 관찰을 위해 시편을 절단 할 때 물리적으로 충격에 의한 현상으로 판단된다.

아래 그림(그림 4)은 Ni/Cu/Ag 전극으로 형성된 태양전지의 Light I-V curve로 2×2 cm²의 면적에서, J_{sc} = 33.76 mA/cm², V_{oc} = 579 mV, FF = 75.2 %, Efficiency(E_{ff}) = 14.68 %의 태양전지를 제작하였다.

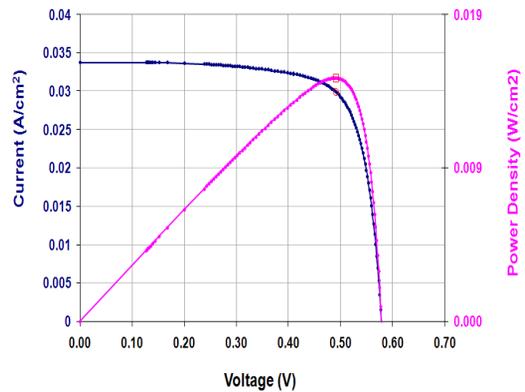


그림 4. Plated Ni/Cu/Ag 전극 태양전지의 Light I-V curve

표 2. Plated Ni/Cu/Ag 전극 태양전지의 Cell efficiency 및 parameter

Jsc	Voc	FF	Eff
3.76 mA/cm ²	579 mV	75.2 %	14.68 %

5. 결론

본 논문에서는 결정질 실리콘 태양전지의 저가 고 효율화를 위하여 Ni/Cu/Ag 전극을 Electroless / Electro & Light-induced / Light-induced plating을 이용하여 형성하였다. 1 μm의 두께를 갖는 Ni seed layer에서 전류밀도 1 A/dm², 10 min 동안 Cu를 도금할 경우 약 4 μm두께를 갖는 Cu막이 형성되었고, Ag를 Photo current를 이용하여 약 1.5 μm의 두께를 가지는 Ag passivation 막을 형성하여 20 μm의 선폭을 Ni/Cu/Ag 전극을 형성 할 수 있었다.

위와 같은 조건으로 Ni/Cu/Ag 전극의 태양전지를 제작한 결과 14.68%의 에너지 변환효율을 갖는 태양전지를 제작하게 되었다. 이는 같은 전극을 갖는 태양전지에 비해 현저히 낮은 에너지 변환효율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 원인 분석을 위해 측정된 Cell parameter들을 분석해 보면, 우선 Ni/Cu/Ag 전극의 외적인 면에서 보았을 때 V_{oc} 가 579 mV로 낮은 것으로 보아 후면에서의 BSF 및 전극이 적절한 온도와 시간에서 형성되지 않았음을 알 수 있고, Ni/Cu/Ag 전극의 측면에서 에너지 변환 효율을 떨어뜨린 원인을 분석해 보면, Ni 과 Si 사이의 Adhesion이 약하여 Cu의 두께를 4 μm 밖에 형성하지 못하여 형성된 선폭에 비해 전극의 높이가 너무 낮아 Aspect ratio가 낮았음을 들 수 있고, Nickel monosilide 형성이 균일하지 못했던 점, Ni/Si 계면의 접착력이 부족하여 쉽게 분리가 일어났던 점을 원인으로 분석할 수 있다.

이와 같은 원인을 보완하기 위해 Ni과 Si의 Adhesion을 향상시키기 위한 적절한 도금 및 열처리 조건을 찾고, 높은 Aspect ratio를 갖는 Cu 막을 형성하는 것이 추후에 에너지 변환 효율을 높이기 위하여 행해져야 할 연구라 생각된다.

후 기

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

참 고 문 헌

1. Martin A. Green, "SILICON SOLAR CELLS Advanced Principles & Practice", 1995
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 scriber", 17th European PVSEC, 2001.
3. 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
4. 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
5. 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
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 European PVSEC, 2008
8. S. Dhar and S. Chakrabarti, "Electroless Ni plating on n- and p-type porous Si for ohmic and rectifying contacts", Semicond. Sci. Technol. 11 (1996)1231-1234