

# 고효율 태양전지의 저가화를 위한 Ni/Cu/Ag 전극의 Ni Silicide 형성에 관한 연구

김종민\*, 조경연\*\*, 이지훈\*\*\*, 이수홍\*\*\*\*

\*세종대학교 전략에너지연구소(kjm@sju.ac.kr), \*\*세종대학교 전략에너지연구소(kycho@sju.ac.kr),  
\*\*\*세종대학교 전략에너지연구소(jhl@sju.ac.k), \*\*\*\*세종대학교 전략에너지연구소(shl@sejong.ac.kr)

## Investigation of Ni Silicide formation at Ni/Cu/Ag Contact for Low Cost of High Efficiency Solar Cell

Kim, Jong-Min\*, Cho, Kyeong-Yeon\*\*, Lee, Ji-Hun\*\*\*, LEE, Soo-Hong\*\*\*\*

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

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

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

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

### Abstract

---

It is significant technique to increase competitiveness that solar cells have a high energy conversion efficiency and cost effectiveness. When making high efficiency crystalline Si solar cells, evaporated Ti/Pd/Ag contact system is widely used in order to reduce the electrical resistance of the contact fingers. However, the evaporation process is no applicable to mass production because high vacuum is needed. Furthermore, those metals are too expensive to be applied for terrestrial applications. Ni/Cu/Ag contact system of silicon solar cells offers a relatively inexpensive method of making electrical contact. Ni silicide formation is one of the indispensable techniques for Ni/Cu/Ag contact system. Ni was electroless plated on the front grid pattern, After Ni electroless plating, the cells were annealed by RTP(Rapid Thermal Process). Ni silicide(NiSi) has certain advantages over Ti silicide(TiSi<sub>2</sub>), lower temperature anneal, one step anneal, low resistivity, low silicon consumption, low film stress, absence of reaction between the annealing ambient. Ni/Cu/Ag metallization scheme is an important process in the direction of cost reduction for solar cells of high efficiency. In this article we shall report an investigation of rapid thermal silicidation of nickel on single crystalline silicon wafers in the annealing range of 350-390°C. The samples annealed at temperatures from 350 to 390°C have been analyzed by SEM(Scanning Electron Microscopy).

Keywords : 니켈 규화물(Ni silicide), 니켈 무전해 도금(Ni electroless plating), 전극 (contact), 태양 전지(Solar cell)

---

## 기 호 설 명

SEM : Scannin Electron Microscopy  
 Cz : Czochralski  
 PR : Photo resist  
 RTP : Rapid Thermal Process

### 1. 서 론

태양전지의 높은 변환효율의 달성과 저가화는 태양전지의 경쟁력을 높일 수 있는 핵심 기술이다. 고효율 실리콘 태양전지의 전극 물질과 그 형성방법의 저가화는 이러한 맥락으로 봤을 때 태양전지의 경쟁력을 높일 수 있는 좋은 방안이 될 수 있다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 고효율 실리콘 태양전지의 전극은 증착법을 이용한 Ti/Pd/Ag 전극이다. 이러한 방법은 높은 변환효율은 달성할 수 있지만 가격이 비싸고 공정시간이 오래 걸려 상용화를 하기에는 많은 제약이 있다. Ti/Pd/Ag 전극을 대체 할 수 있는 고효율 실리콘 태양전지의 전극이 도금법을 통한 Ni/Cu/Ag 전극이다.<sup>1)</sup> Ni/Cu/Ag 전극은 전극 물질로 은보다 비저항은 크지만 값이 싼 Cu를 사용하고 Ni 무전해 도금법을 이용하여 seed layer 형성함으로써 증착법을 통하여 형성하는 Ti/Pd seed layer보다 물질의 가격적 측면과 공정의 편리함에 있어서 큰 경쟁력을 가지고 있다.<sup>2)</sup> 그리고 Ni은 전극물질인 Cu가 실리콘 표면으로 확산하여 들어가 소수 캐리어의 수명을 감소시키지 못하게 하는 Cu diffusion barrier 역할을 한다. Ni/Cu/Ag 전극을 사용하는데 있어서 Ni silicide 형성 기술은 중요한 요소 중 하나이다. Ni silicide인 NiSi는 Ti silicide인 TiSi<sub>2</sub>와 비교했을 때 표 1.과 같은 장점들을 가지고 있어 고효율 태양전지에 Ni/Cu/Ag 전극을 사용했을 경우 Ti/Pd/Ag을 사용했을 경우보다 상용화에 적합하다는 것을 알 수 있다.

표 1. NiSi의 TiSi<sub>2</sub>와 비교했을 때의 장점

	NiSi	TiSi <sub>2</sub>
낮은 형성 온도	350~750℃	800~950℃
낮은 비저항	14 μΩ cm	13~16 μΩ cm
적은 실리콘 소모율	0.82	0.90
적은 film stress	6×10 <sup>9</sup> dyn/cm <sup>2</sup>	1.5×10 <sup>10</sup> dyn/cm <sup>2</sup>
공정 횟수	한번의 열처리	저온 열처리, 선택적 wet etch, 최종 열처리 (총 2번의 열처리)
annealing gas (N <sub>2</sub> )와의 무반응	무반응	silicide와 동시에 TiN 형성

Ni silicide는 열처리 온도에 따라 3가지의 형태를 가지는데 약 200~300℃의 열처리 온도에서는 Ni<sub>2</sub>Si의 형태로 존재하고 약 300℃부터 Ni<sub>2</sub>Si가 NiSi의 형태로 변하기 시작하여 약 700℃까지 NiSi를 형성한다. 그리고 700℃ 이상의 온도에서는 더 많은 실리콘을 소비하여 NiSi<sub>2</sub>의 형태를 띠게 된다. 또한 900℃ 이상의 높은 온도로 열처리를 했을 경우에는 실리콘 표면에서 NiSi<sub>2</sub>의 응결현상이 일어나 면저항이 급격히 증가한다. Ni film은 약 18.4μΩ cm, Ni<sub>2</sub>Si는 약 24μΩ cm, NiSi는 약 14μΩ cm, NiSi<sub>2</sub>는 약 50μΩ cm의 비저항을 가지므로 Ni/Cu/Ag 전극을 사용하기 위한 Ni silicide로 NiSi를 사용 할 경우 낮은 비저항으로 인해 고효율의 태양전지를 만들 수 있다.<sup>3)4)5)</sup> 하지만 Ni silicide는 형성시 실리콘을 소비하면서 실리콘 계면 안으로 파고드는 성질이 있어 n+/p junction을 꿰뚫을 수 있다.<sup>6)</sup> 그러므로 Ni silicide의 형성 깊이와 n+/p junction깊이를 최적화 하는 조건의 확립이 필수적이다.

본 논문에서는 Ni 무전해 도금법으로 전극이 형성될 pattern위에 Ni film을 형성하고 RTP를 이용하여 Ni silicide인 NiSi를 형성하는 온도로 열처리 한 후 NiSi의 침투깊이를 SEM사진 분석을 통해 알아보고 그에 따라 Ni silicide 형성 조건을 최적화하는 방안으로 수행 되었다.

## 2. 실험

Ni silicide를 형성하기 위한 실험을 sample 준비 단계와 Ni silicide 및 전극 형성 단계로 나누었고 각 과정 및 내용은 다음과 같다.

### 2.1 sample 준비 단계

본 실험에서 사용된 단결정 실리콘 웨이퍼는 붕소(Boron)가 도핑된 Cz p-type (100)으로 비저항은 0.2~0.6 Ωcm이고 크기는 4inch, 두께는 500~550μm인 polishing 된 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 준비된 웨이퍼를 RCA I, II cleaning 공정을 끝낸 뒤 자연산화막을 묽은 HF 용액에 15초간 dipping하여 제거하였다. 그 후 PH-900 Phosphorus solid source를 사용하여 conventional furnace에서 확산 공정을 거쳐 약 50Ω/sq의 n+/p emitter를 형성하였다.<sup>7)</sup> 제품의 스펙에 근거하여 면저항이 50Ω/sq 정도일 때 junction깊이가 약 0.5μm가 되는 것을 알 수 있다. 이 조건은 선행실험을 통해 확인한 Ni silicide의 실리콘 계면을 파괴하는 깊이가 약 0.3~0.4μm 라는 점을 바탕으로 한 공정 조건으로 shunting path를 형성하지 않으면서 높은 농도의 emitter에 의한 단락광 전류의 감소를 최소화하기 위한 것이다. 묽은 HF 용액을 이용하여 PSG (Phosphorus Silicate Glass)를 제거한 후 thermal oxidation 공정을 통해 약 1200Å의 산화막을 형성하였다. 그 후 산화막의 passivation 효과를 높이기 위해 conventional annealing furnace에서 400℃에서 30분간 forming gas (N<sub>2</sub> 96% + Ar 4%) annealing을 해주었다. 웨이퍼 후면의 산화막을 웨이퍼 전면에 PR을 도포한 후 BOE를 사용하여 제거했고 Screen printer를 이용하여 산화막이 제거된 웨이퍼 후면에 Al paste를 전면 도포하고 hot plate를 사용하여 275℃에서 60초간 drying 공정을 진행했다. 2.5 × 2.5 cm<sup>2</sup> 크기로 sampling을 한 후 BSF층을 형성하기 위하여 conventional annealing furnace에서 열처리

를 하였다. photolithography 공정을 통해 전면에 있는 산화막을 mask로 사용하는 Ni/Cu/Ag 전극을 형성하기 위한 patterning을 하여 Ni silicide를 형성하기 위한 sample을 만들었다.

### 2.2 Ni silicide formation

먼저 산화막을 mask로 사용하는 pattern위에 Ni film을 형성하기 위해 무전해 Ni 도금법을 사용하였다. Ni 무전해 도금법은 실리콘 기판 위에 Ohmic contact을 만들기 위한 저가의 방법으로 차아인산나트륨을 환원제로 사용하는 화학환원도금법이다. Ni 무전해 도금법은 염화니켈(Nickel Chloride, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)과 차아인산나트륨(Sodium hypophosphite, NaH<sub>2</sub>PO · H<sub>2</sub>O), 트리암모늄 구연산염(Triammonium citrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)을 이용하여 제작한 도금액을 사용하였다. 화학반응은 다음의 2단계로 이루어진다.



도금액의 pH를 약 8.5정도로 유지하고 온도는 약 85℃정도에서 10분간 도금을 진행하였다. 도금액의 pH 분포를 균일하게 하고 화학반응의 부산물인 수소 가스의 영향을 줄이기 위해 적절한 rpm으로 stirring을 해주었다. pattern에 Ni film이 도금된 sample은 RTP를 이용하여 Ni silicide를 형성하기 위한 열처리를 해주었다. 공정 변수는 표 2.과 같다.

표 2. Ni silicide formation 공정변수

온도	350℃	360℃	370℃	380℃	390℃
시간	10min	10min	10min	10min	10min

Ni silicide가 형성된 sample은 SEM으로

단면을 분석하여 Ni silicide가 형성된 모습을 관찰하였다. 그런 후 특성이 가장 잘 나온 sample의 Ni silicide위에 Cu와 Ag 전극을 차례로 light-induced electro plating을 통하여 형성시켜 주었다. 최종적으로 edge isolation을 시켜주고 solar simulator를 통해 완성된 sample의 I-V 특성을 평가하였다.

### 3. 실험 결과

공정변수에 따라 제작한 sample의 단면을 SEM사진을 통해 분석을 하였고 Ni silicide로 Ni<sub>2</sub>Si와 NiSi가 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 또한 380°C에서 10분간 열처리한 sample이 NiSi가 n+/p junction을 꿰뚫지 않으면서 Ni<sub>2</sub>Si가 NiSi로 많이 변하여 낮은 비저항의 전극을 형성하는 것을 알 수 있었다. 그림 1.은 380°C에서 10분간 열처리한 sample의 단면 SEM사진이다.

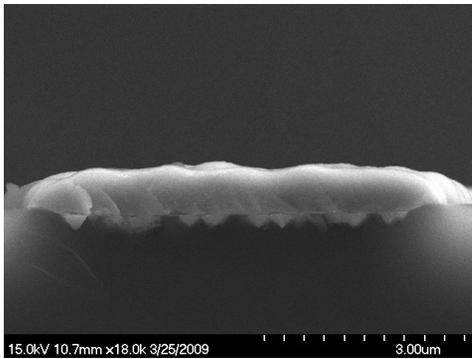


그림 1. 380°C, 10min의 조건으로 열처리하여 형성한 Ni silicide의 단면 (×18,000)

그림 1.을 보면 실리콘 계면 밑으로 Ni<sub>2</sub>Si와 NiSi가 약 0.3~0.4µm의 깊이로 형성된 것을 관찰할 수 있고 이는 면저항이 50Ω/sq 일 때의 junction깊이인 0.5µm보다 낮아 shunting path를 형성하지 않는 것을 알 수 있다.

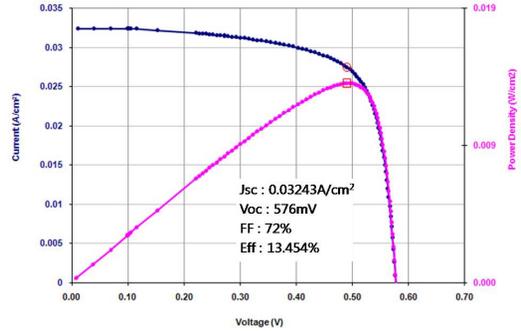


그림 2. Ni/Cu/Ag 전극 태양전지의 I-V특성 그래프

그림 2.는 이러한 Ni silicide형성 조건을 적용한 Ni/Cu/Ag 전극의 실리콘 태양전지의 I-V 특성을 평가한 결과이다. 주요 parameter로 Voc(Open circuit voltage) = 576 mV, Jsc(Short circuit current density) = 32.45mA/cm<sup>2</sup>, FF(Fill factor) = 72%, Efficiency = 13.434%로 평가되었다.

### 4. 결론

본 실험 논문은 Ni/Cu/Ag 전극을 형성하는데 있어서 중요한 요소 중 하나인 Ni silicide를 형성할 때 열처리 온도를 변화시켜가며 Ni silicide의 변화를 관찰하였다. 380°C에서 10분간 열처리를 하였을 경우 가장 우수한 특성을 나타내었고 이를 Ni/Cu/Ag 전극에 적용하여 I-V특성을 평가하였다. 향후 세부 공정 및 emitter의 농도를 최적화하고 그에 따른 Ni silicide 형성 조건을 확립한다면 고효율 태양전지의 전극을 Ti/Pd/Ag에서 Ni/Cu/Ag로 대체함으로써 태양전지의 공정 시간과 가격적 측면에서의 경쟁력 향상으로 고효율의 태양전지를 상용화할 수 있는 좋은 방안으로 기대된다.

### 후 기

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로

수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과  
입니다.

### 참 고 문 헌

1. D. S. Kim, E. J. Lee and S. H. Lee,  
Journal of the Koreaen Physical Society,  
Vol. 46, No. 5, May 2005, pp. 1208~1212
2. E. J. Lee, D. S. Kim, S. H. Lee, Solar  
Energy Materials & Solar Cells 74  
(2002) 65-70
3. Yaozhi Hu and Sing Pin Tay, J. Vac.  
Sci. Technol. A 16(3), May/Jun 1998
4. F. Deng, R. A. Johnson, P. M. Asbeck,  
and S. S. Lau, J. Appl. Phys. 81 (12), 15  
June 1997
5. E. G. Colgan, J. P. Gambino, B.  
Cunningham, Materials Chemistry and  
Physics 46 (1996) 209-214
6. Hiroshi Iwai, Tatsuya Ohguro,  
Shun-ichiro Ohmi, Microelectronic  
Engineering 60 (2002) 157-169
7. Marting A. Green, Zhao Jianhua,  
Andrew W. Blakers, M. Taouk, S.  
Narayanan, IEEE Electron Device  
Letters, Vol. EDL-7, No. 10, October,  
1986