

새로운 대기압 플라즈마 소스를 이용한 결정질 실리콘 태양전지 인(P) 페이스트 도핑에 관한 연구

조이현*, 윤명수, 조태훈, 노준형, 전부일, 김인태, 최은하, 조광섭, 권기청**

A Study on Feasibility of the Phosphoric Paste Doping for Solar Cell using Newly Atmospheric Pressure Plasma Source

I-Hyun Cho*, Myoung-Soo Yun, Tae-Hoon Jo, Junh-Young Rho, Bull-Jeon, In-Tae Kim, Eun-Ha Choi,
Guang-Sup Cho and Gi-Chung Kwon**

Abstract

Furnace and laser is currently the most important doping process. However furnace is typically difficult applying for selective emitters. Laser requires an expensive equipment and induces a structural damage due to high temperature using laser. This study has developed a new atmospheric pressure plasma source and research atmospheric pressure plasma doping. Atmospheric pressure plasma source injected Ar gas is applied a low frequency (a few 10 kHz) and discharged the plasma. We used P type silicon wafers of solar cell. We set the doping parameter that plasma treatment time was 6s and 30s, and the current of making the plasma is 70 mA and 120 mA. As result of experiment, prolonged plasma process time and highly plasma current occur deeper doping depth and improve sheet resistance. We investigated doping profile of phosphorus paste by SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) and obtained the sheet resistance using generally formula. Additionally, grasped the wafer surface image with SEM (Scanning Electron Microscopy) to investigate surface damage of doped wafer. Therefore we confirm the possibility making the selective emitter of solar cell applied atmospheric pressure plasma doping with phosphorus paste.

Key words

Atmospheric pressure plasma doping(대기압 플라즈마 도핑), Doping profile of phosphorus paste(인 페이스트 도핑프로파일), Sheet resistance(면저항), Selective emitter(선택적 에미터)

(접수일 2013. 5. 27, 수정일 2013. 6. 13, 게재확정일 2013. 6. 13)

* 광운대학교 전자바이오물리학과 (Department of Electrobiological Physics)
■ E-mail : drcttv@kw.ac.kr ■ Tel : (02)940-5479 ■ Fax : (02)943-3208

** 광운대학교 전자바이오물리학과 (Department of Electrobiological Physics)
■ E-mail : gckwon@kw.ac.kr ■ Tel : (02)940-5479 ■ Fax : (02)943-3208

Nomenclature

R_{sheet} : sheet resistance
 x_j : doping depth
 q : quantity electric charge
 μ : mobility
 $N(x)$: doped concentration

Subscript

SIMS : secondary ion mass spectroscopy
 SEM : scanning electron microscopy
 CZ : czochralski
 MFC : mass flow controller

1. 서론

2000년부터 2030년까지 세계 에너지 사용량이 70%까지 증가할 것으로 예상된다. 이에 따른 화석 연료의 고갈과 지구 온난화 및 각종 기후 변화는 환경적으로 지속 가능한 에너지 기술의 발전을 촉구시켰다. 여러 대체 에너지 기술 중에서도 태양광 발전은 광기전력 효과(Photovoltaic effect)에 의해 태양에너지를 전기에너지로 직접 변화시키는 기술로써, 이산화탄소 배출과 같은 열적공해와 환경오염이 없을 뿐만 아니라 무한한 에너지자원이라는 측면에서 다른 분야의 에너지 발전에 비해 각광받고 있다.⁽¹⁾

일반적인 실리콘 태양전지의 구조는 3가인 붕소를 첨가한 P형 실리콘 위에 5가인 인을 확산하여 P-N 접합을 형성한다. 평형상태에서의 P-N 접합 다이오드는 캐리어농도의 경사도에 의해 광기전력효과로 생성된 홀과 전자를 확산되게 한다. 이로 인해 생기는 전하불균형으로 전기장이 형성되고, 태양전지구조로부터 표동전류(Drift current)인 광전류가 생성된다.⁽²⁾

실리콘 태양전지의 도핑공정은 대부분 퍼니스(Furnace) 도핑으로 제작된다. 퍼니스 도핑공정은 고가의 퍼니스 장비와 유지비용이 요구되어진다. 게다가 열처리 후 웨이퍼의 뒤

틀림이 발생하고, 국부적인 부분의 도핑은 제한적이다.

고효율 태양전지를 제조하기 위해서는 국부적인 영역에 선택적 에미터(Emitter)를 형성하는데 레이저 도핑이 주로 사용된다. 레이저 도핑공정은 고가의 레이저 장비가 필요하여 강한 레이저를 입사하면 웨이퍼 내에 미세한 크랙 등으로 도핑 후 웨이퍼의 표면 구조적 손상을 야기한다.⁽³⁾

본 논문은 비교적 손쉬운 방법인 고전압 저주파 방전으로 고에너지 상태인 플라즈마를 발생시킬 수 있음에 착안하여 저가 새로운 대기압 플라즈마 소스를 개발하였고, 웨이퍼에 도핑 페이스트를 도포하여 대기압 플라즈마 도핑에 관한 연구를 하였다.

2. 실험방법

2.1 대기압 플라즈마 도핑 실험 구조도

Fig. 1은 대기압 플라즈마 도핑 실험 전체 구성을 간략하게 나타내었다. 저가이면서 새로운 구조의 대기압 플라즈마 소스를 개발하였고, 코로나(Corona)구조 방전으로 저 전류 방전을 용이하게 하였다. 대기압 플라즈마 도핑과정은 다음과 같이 진행된다. DC-AC 인버터에 DC 전원을 입력하여, 교류의 고전압과 저전류를 생성하여 아르곤 가스가 주입되고 있는 원통형 금속관(Metal tube) 전극에 인가한다. 이 원통형 금속관 전극과 웨이퍼가 놓여진 트레이판 사이에서 제트형태의 플라즈마가 방전되고 도펀트는 페이스트가 도포된 웨이퍼

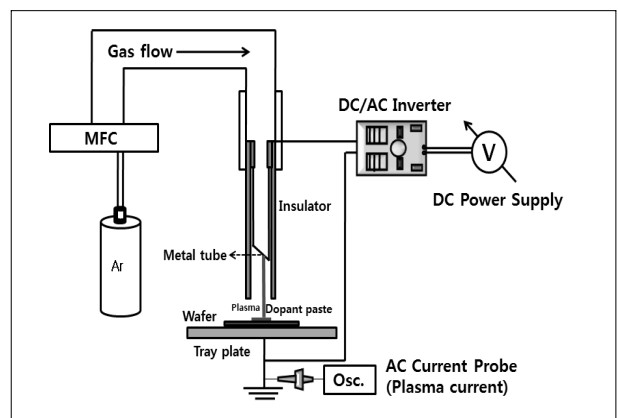


Fig. 1 Schematics of the atmospheric pressure plasma doping to making solar cell experiment set up

에 도핑된다. 이때 DC-AC 인버터의 최대출력 전압은 5 kV 이며, 출력주파수는 수십 kHz 이다. 아르곤 가스는 MFC (Mass Flow Controller)로 0.5 slm을 주입하였다. 원통형 금속관과 트레이판사이의 플라즈마 전류는 트레이판 아래 흐르는 전류를 전류프로브로 측정하여 플라즈마 처리시간에 따라 실험하였다.

2.2 대기압 플라즈마 도핑 실험 순서도

Fig. 2는 대기압 플라즈마 소스를 이용한 페이스트 도핑 실험 과정 순서도이며, Fig. 3은 대기압 플라즈마를 이용하여 도핑 페이스트가 도포된 웨이퍼를 도핑하는 개념도를 보여주고 있다. 인(P) 페이스트는 Ferro사의 DP99인 도핑페이

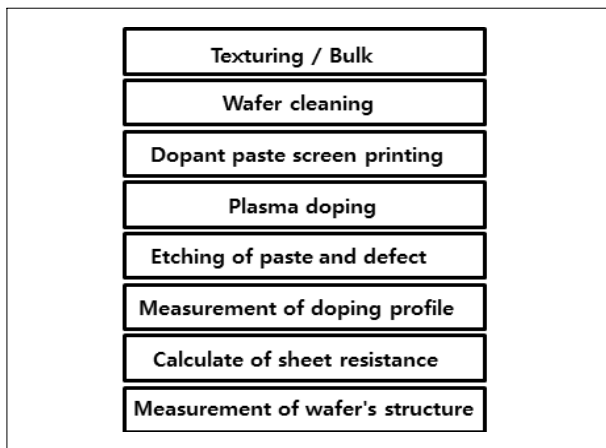


Fig. 2 Doping steps of Atmospheric pressure plasma doping with p paste

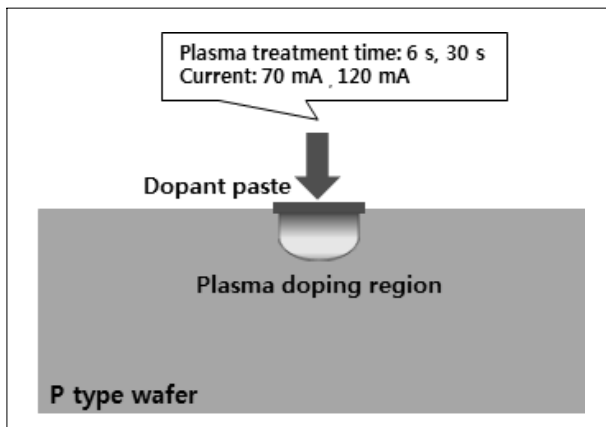


Fig. 3 Conceptual diagram of plasma doping solar cell

스트를 사용하였다. 태양전지 웨이퍼는 초크랄스키법(CZ)으로 만들어진 180 um 두께의 P형 결정질 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 세정은 아세톤, 에탄올, 증류수를 사용하였다. 웨이퍼 세정 후 스크린 프린팅 기법으로 페이스트를 도포하였다. 페이스트 도포 후 대기압 플라즈마 처리시간을 각각 6 초, 30 초의 조건으로 플라즈마 도핑을 진행하였다. 원통형 금속관 전극과 기판사이에 흐르는 플라즈마 전류는 70 mA와 120 mA이다. 플라즈마 도핑 후 잔존하는 페이스트와 석출된 불순물은 불산(HF)을 사용하여 제거하였다. 도핑프로파일은 이차 이온 질량분석법(SIMS)을 통해 측정 및 분석하였으며, 도핑 후 웨이퍼의 전기적 특성을 파악하기 위해서 면저항 (Sheet resistance)을 계산하였다. 대기압 플라즈마 도핑 전과 후 웨이퍼의 구조적 특성은 SEM (Scanning Electron Microscopy) 측정을 통해 연구하였다.

2.3 도펀트 페이스트 도포 개념도

Fig. 4(a)는 도핑 페이스트 도포 개략도이다. 도핑 페이스트는 점성이 높아 스펀코터(Spin coater)로 균일하게 도포되지 않기 때문에 스크린 인쇄기(Screen printer)로 도포하였다. Fig. 4(b)는 도핑 페이스트를 스크린 인쇄기로 도포한 웨이퍼 표면 사진이다.

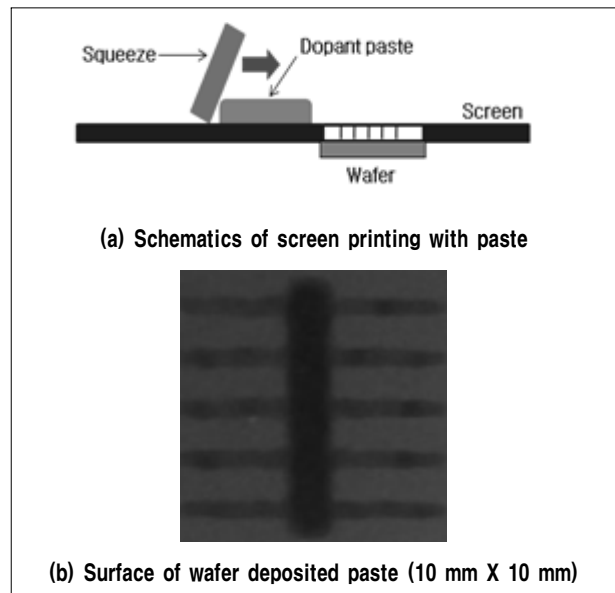


Fig. 4 Schematics of screen printing and surface of wafer deposited paste

3. 대기압 플라즈마 도핑 실험결과

3.1 도핑 프로파일

Fig. 5는 인(P) 페이스트로 대기압 플라즈마 도핑된 샘플의 도핑프로파일(Doping profile)이다. 원통형 금속관 전극과 트레이판 사이의 플라즈마 전류는 각각 70 mA, 120 mA의 조건에서 플라즈마 처리시간은 6 초와 30 초로 실험한 결과이다. 각 조건별로 6 초, 70 mA의 도핑깊이는 1,142 nm이고, 30 초, 70 mA의 도핑깊이는 1,271 nm, 30 초, 120 mA일 때는 2,158 nm이다. 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라서 도핑깊이가 깊어지고 원통형 금속관과 트레이판 사이의 전류가 증가함에 따라서 도핑깊이가 깊어짐을 확인하였다. 대기압 플라즈마 도핑깊이의 영향은 플라즈마 처리시간과 전류임을 추정할 수 있다. 에미터의 도핑된 깊이가 깊어지면 면저항이 감소되어 태양전지의 직렬저항을 줄일 수 있게 되고, 높은 개방전압을 얻을 수 있지만, 반송자의 이동도가 감소하며, 과도한 불순물의 도입으로 인해 재결합 속도가 매우 커지므로 반송자가 수집되지 못하고 모두 재결합되는 층(Dead layer)이 생성된다. 반면에 도핑된 깊이가 얇아져서 면저항이 너무 커지게 되면 직렬저항이 너무 커져 태양전지의 효율저하로 현저한 악영향을 미치게 된다.⁽⁴⁾ 따라서 대기압 플라즈마로 적절한 범위에서의 도핑농도와 깊이를 선택적으로 조절할 수 있음을 확인하였다.

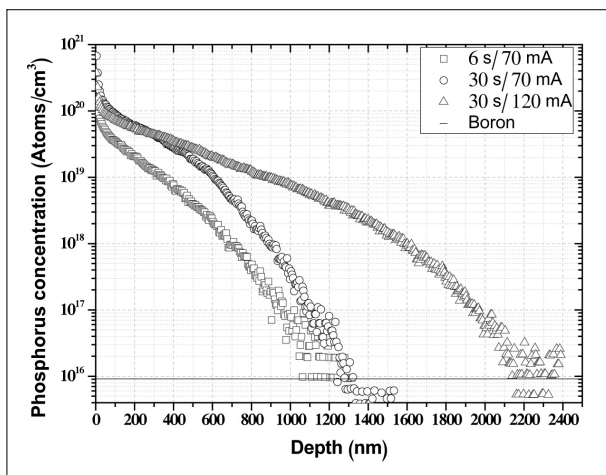


Fig. 5 A comparison of SIMS doping profile resulting from the three different plasma treatment time and plasma current

3.2 면저항

$$R_{sheet} = \frac{1}{q \int_0^{X_j} uN(x) dx} \text{ [Ohm/square]} \quad (1)$$

면저항(Sheet resistance)은 일반적으로 적용되는 식 (1)을 통해 계산하였다. R_{sheet} 는 면저항을 나타내며, X_j 는 도핑 깊이, q 는 전하량, u 는 불순물인 도너의 이동도, N 은 도너의 농도(인의 농도)를 나타내고 있다. 일반적인 도너의 이동도는 $1350 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이고, q 는 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 을 나타내며, $N(x)$ 는 SIMS 측정결과로 나온 도핑깊이에 따른 인(P)의 농도 값이다. 일반적으로 면저항 측정은 홀 이펙트(Hall effect)와 4-포인트 프로브(4-Point probe)로 얻으나, 대기압 플라즈마 도핑공정에서 도핑된 샘플의 면적이 면저항 측정조건보다 국부적으로 작아 실험적으로 면저항 측정이 어려워 수식을 이용하여 면저항을 계산하였다.

Table 1은 대기압 플라즈마 도핑 후 면저항(Sheet resistance)과 도핑깊이를 나타낸다. 플라즈마 도핑을 통해 면저항은 16 Ohm/square에서 51 Ohm/square로 얻을 수 있었다. 플라즈마 처리시간이 길어지고 전류가 상승함에 따라서 도핑깊이(Doping depth)가 깊어지며 면저항이 향상되었다.

퍼니스에서 온도와 확산시간이 웨이퍼의 전기적 특성인 면저항을 결정짓는 주요변수였으나 대기압 플라즈마 도핑시 플라즈마 처리시간과 원통형 금속관 전극과 트레이 판 사이에 흐르는 전류가 면저항을 결정짓는 주요변수임을 확인하였다. 이를 통해 플라즈마 처리시간과 원통형 금속관 전극과 트레이 판 사이에 흐르는 플라즈마 전류에 의해 웨이퍼의 온도분포 특성이 변함에 따라 간접적으로 추정할 수 있다.

Table 1. A comparison of junction depth and sheet resistance according to the four different plasma treatment time and current

Condition	Doping depth (nm)	Sheet resistance (Ohm/square)
6 s / 70 mA	1142	51
30 s / 70 mA	1271	18
30 s / 120 mA	2158	16

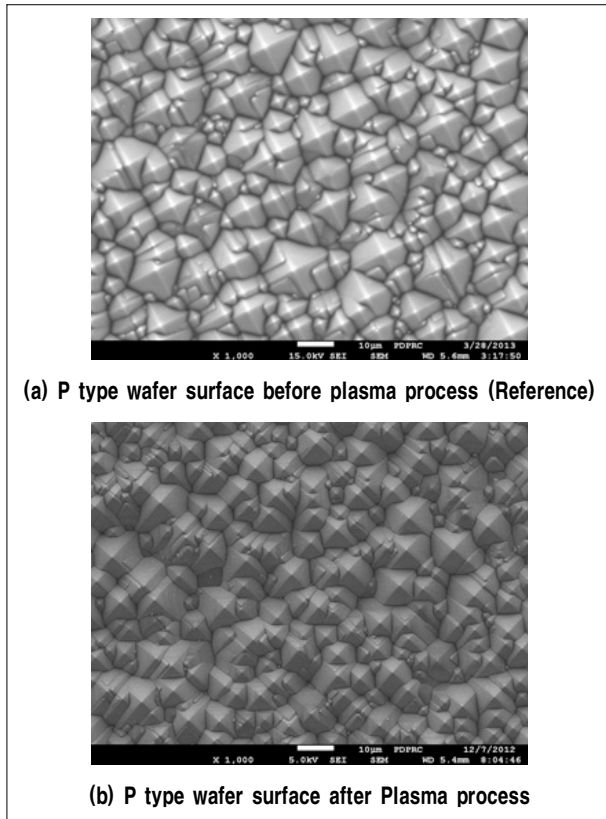


Fig. 6 Surface SEM image of wafer that was before plasma process (Reference) and after plasma process

3.3 플라즈마 도핑 후 웨이퍼 표면구조

SEM 측정을 통해 대기압 플라즈마 도핑 후 웨이퍼 표면구조 손상여부를 파악하였다. Fig. 6은 대기압 플라즈마 도핑으로 플라즈마 도핑 전과 후 P형 웨이퍼의 표면구조이다. Fig. 6의 (a)와 (b)에서보면 대기압 플라즈마 도핑 전과 후 텍스처링(Texturing)된 웨이퍼의 표면구조가 거의 유사하여 대기압 플라즈마가 웨이퍼의 표면구조 손상에 영향을 끼치지 않음을 확인하였다.

4. 결론

본 논문에서는 태양전지의 에미터를 형성하기 위하여 저가 대기압 플라즈마 소스를 사용하여 국부적인 부분에 선택적 도핑을 진행하였다. 플라즈마 도핑에 의한 도핑농도와 도핑깊이

는 플라즈마 처리시간과 플라즈마 전류에 따라 도핑프로파일을 측정하고, 면저항을 얻었다. 대기압 플라즈마 도핑으로 플라즈마 처리시간과 전류가 증가함에 따라서 도핑깊이가 깊어지고, 면저항이 향상됨을 확인하였다. 대기압 플라즈마 도핑 후 웨이퍼의 구조적 손상여부는 SEM측정을 통하여 확인하였고, 구조적 손상은 거의 없음을 확인하였다. 저가 대기압 플라즈마 도핑은 고효율 태양전지 형성을 위한 선택적 도핑의 대안임을 확인하였다. 결정질 태양전지에서는 실리콘 웨이퍼와의 접촉저항이 적어야 직렬저항의 감소로 곡선인자가 상승하여 변환효율을 높게된다. 또한 저가 도핑장비로 고효율 태양전지 제조공정에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 향후 태양전지를 제작하여 효율측정 실험을 진행할 예정이다.

후 기

본 연구는 2012년도 정부(지식경제부)의 재원으로 한국에너지기술개발사업(KEITEP)의 신재생 에너지기술개발 사업(No. 20113020010080) 지원을 받아 수행한 연구 과제이며, 이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2010-0029418).

References

- [1] Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., Qiu, Y. 2006, "Review of recent progress in solid-state dyesensitized solar cell", solar energy Materials and Solar cells, Vol. 99, pp. 549-573.
- [2] Lee, J. S., Kim, K. H. 2007, "Solar cell Engineering", (Green), pp. 22-229.
- [3] Harald Kerp, Jalal Salami, Gorka Bueno, Knuth Albertsen, Juan Calos Jimeno, Aziz Shaikh, et al. 2005, 15th International Photovoltaic Solar Energy Conference.
- [4] D. Ruby et al. "High efficiency silicon solar cells by RTP", Appl. Phys. Lett, Vol. 65, No. 16, p. 2087, 199.
- [5] Gangopadhyay, U., Saha, H., Lahir, S. K. 1998, "Spin on diffusion for silicon solar cell fabrication", J. IETE. Vol. 34, No. 6, p. 450.

조 이 현



2011년 광운대학교 전자물리학과 학사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 석사과정
(E-mail : drcftv@kw.ac.kr)

윤 명 수



2009년 광운대학교 전자물리학과 학사
2011년 광운대학교 전자물리학과 석사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 박사과정
(E-mail : yms41775@naver.com)

조 태 훈



2010년 광운대학교 전자물리학과 학사
2012년 광운대학교 전자물리학과 석사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 박사과정
(E-mail : nicete@kw.ac.kr)

노 준 형



2012년 광운대학교 전자물리학과 학사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 석사과정
(E-mail : kakaca23@gmail.com)

전 부 일



2000년 KAIST 물리학과 석사
2004년 KAIST 물리학과 박사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 겸임교수
(E-mail : bushishi_1@hotmail.com)

김 인 태



1990년 충남대학교 화학과 석사
1989년 University of Texas at Arlington

현재 광운대학교 화학과 교수
(E-mail : itkim@kw.ac.kr)

최 은 하



1984년 KAIST 물리학과 석사
1987년 KAIST 물리학과 박사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 교수
(E-mail : ehchoi@kw.ac.kr)

조 광 섭



1983년 KAIST 물리학과 석사
1987년 KAIST 물리학과 박사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 교수
(E-mail : gscho@gmail.com)

권기청



1994년 KAIST 물리학과 석사
2000년 KAIST 물리학과 박사

현재 광운대학교 전자바이오물리학과 교수
(E-mail : gckwon@kw.ac.kr)