

새로운 대기압 플라즈마 제트를 이용한 태양전지용 고농도 선택적 도핑에 관한 연구

조이현^a · 윤명수^a · 손찬희^a · 조태훈^a · 김동해^a · 서일원^a
노준형^a · 전부일^a · 김인태^b · 최은하^a · 조광섭^a · 권기청^{a*}

^a광운대학교 전자물리학과, 서울 139-701

^b광운대학교 화학과, 서울 139-701

(2013년 5월 10일 받음, 2013년 7월 31일 수정, 2013년 8월 1일 확정)

태양전지 제조공정에서 열처리로 레이저를 사용하는 도핑공정은 태양전지의 성능을 결정짓는 중요한 요소이다. 그러나 퍼니스를 이용하는 공정에서는 선택적으로 고농도(Heavy) 도핑영역을 형성하기가 어렵다. 레이저를 사용한 선택적 도핑의 경우 고가의 레이저 장비가 요구되어지며, 레이저 도핑 후 고온의 에너지로 인한 웨이퍼의 구조적 손상 문제가 발생된다. 본 연구는 저가이면서 코로나 방전 구조의 대기압 플라즈마 소스를 제작하였고, 이를 통한 선택적 도핑에 관한 연구를 하였다. 대기압 플라즈마 제트는 Ar 가스를 주입하여 수십 kHz 주파수를 인가하여 플라즈마를 발생시키는 구조로 제작하였다. P-type 웨이퍼(Cz)에 인(P)이 shallow 도핑 된(120 Ohm/square) PSG (Phosphorus Silicate Glass)가 제거되지 않은 웨이퍼를 사용하였다. 대기압 플라즈마 도핑 공정 처리시간은 15 s와 30 s이며, 플라즈마 전류는 40 mA와 70 mA로 처리하였다. 웨이퍼의 도핑 프로파일은 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)측정을 통하여 분석하였으며, 도핑프로파일로 전기적 특성인 면저항(sheet resistance)을 파악하였다. 도펀트로 사용된 PSG에 대기압 플라즈마 제트로 도핑공정을 처리한 결과 전류와 플라즈마 처리시간이 증가됨에 따라 도핑깊이가 깊어지고, 면저항이 향상하였다. 대기압 플라즈마 도핑 후 웨이퍼의 표면구조 손상파악을 위한 SEM (Scanning Electron Microscopy) 측정결과 도핑 전과 후 웨이퍼의 표면구조는 차이가 없음을 확인하였으며, 대기압 플라즈마 도핑 폭도 전류와 플라즈마 처리시간이 증가됨에 따라 증가하였다.

주제어 : 대기압 플라즈마 제트, PSG (Phosphorus Silicate Glass), 도핑프로파일, 면저항

I. 서 론

21세기 현재 석유와 석탄, 천연가스, 우라늄은 문명의 발달로 그 수요는 늘어나고 있지만 자원은 한정되어있고 환경오염의 문제를 발생시키고 있다. 그리하여 차세대 친환경 에너지의 대안으로 태양전지가 각광받고 있다. 태양전지는 빛을 받아 광기전력 효과로 홀과 전자를 생성하여 전기에너지를 형성한다. 이러한 태양전지는 P-N접합 반도체가 기본적인 구조이다. P-N접합 구조를 만들기 위해서는 P나 N type 웨이퍼에 이미터(Emitter)층을 형성한다. 이미터층을 형성하기 위해서는 5족 원소인 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb)과 3족 원소인 붕산(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In)을 사용하며, 단결정 실리콘 태양전지에서는 인과 붕산이 주로 사용된다. 태양전지에서 P-type 웨이퍼에 이미터층을 형성하기 위한 주된 방법은 인을 도핑

하는 것이다. 인은 5족 원소로서 최외각 전자가 5개이며, 실리콘은 4족 원소로서 최외각 전자가 4개이다. 도핑을 하게 되면 인과 실리콘의 최외각 전자 4개는 공유결합을 하면서 최외각 전자 1개가 남게된다. 이 여유분의 자유전자가 도핑된 웨이퍼의 전기적 특성에 영향을 끼치게 된다 [1-4].

퍼니스와 레이저는 태양전지 공정에서 중요하다. 퍼니스 도핑의 경우는 주로 고온의 열로 인과 붕산을 도핑하며, 레이저 도핑의 경우 레이저의 순간적인 고온을 사용하여 주로 선택적 도핑을 진행한다. 퍼니스 도핑은 대량생산에 유리하지만 고가의 퍼니스 장비와 추가적인 유지비용, 유독 가스를 처리하기 위한 추가 장비(Scrubber)가 요구되어지며, 레이저 도핑의 경우는 고가의 레이저 장비와 레이저의 순간적인 고온으로 인한 도핑 후 웨이퍼의 구조적 손상문제를 발생하는 단점이 있다 [1,3]. 이에 반해 대기압 플라즈마는 진공장비가 요구되지 않고, 공정이 간단하며, 높은

* [전자우편] gckwon@kw.ac.kr

파워를 요구하지 않아 유지비용이 저렴하고 웨이퍼의 구조적 손상을 발생시키지 않는다.

플라즈마는 고 에너지 상태로써 전자와 이온, 중성입자, 라디칼로 구성되어 있다. 대기압 플라즈마 제트는 글로우(Glow) 방전영역이 주로 대기압 플라즈마 도핑 진행시 사용된다. 이 영역은 전압이 감소하면서 전류가 증가하는 영역으로서 음극(Negative) 글로우 영역이라 불리어 지기도 한다. 대기압 플라즈마 방전의 메커니즘은 일정 이상의 전압(Breakdown Voltage)이 인가될 경우 방전(Breakdown)이 개시된다. 방전은 대기압 조건에서 존재하는 씨앗(Seed) 전자가 전압에 의해 가속되면서 중성입자와 물리적 충돌을 거쳐 전자증식과정이 일어나고 이 전자가 쉬스(Sheath)에 의한 가속으로 양극에 충돌하면서 이차전자가 방출되고 이 이차전자가 중성입자와 충돌하여 여기중, 전자, 이온을 발생시킨다. 이 과정이 반복적으로 이루어지면서 전자 생성율과 소멸률이 동일해지면서 플라즈마가 유지되게 된다. 대기압 플라즈마는 고에너지 상태로써 진공장비가 요구되지 않으며 공정이 간단하며, 높은 파워를 요구하지 않아 유지비용이 저렴하고 경제성이 뛰어나다 [5].

이 연구는 저가이면서 코로나 방전 구조의 대기압 플라즈마 제트를 개발하였고, 이를 통한 선택적 도핑에 관해 연구하였다. 선택적 도핑 구조의 태양전지는 기존의 태양전지보다 고효율이면서 양산에 사용가능한 구조이기 때문에 경제적 측면에서 더 유리한 구조라 할 수 있다. 선택적 도핑은 태양전지 형성 시 전극형성 아래 부분에 2~3배의 면적으로 고농도 도핑을 진행한다. 선택적 도핑의 목적은 전극과 도핑된 부분의 접촉저항을 줄임으로서 태양전지의 효율을 향상시키기 위함이다 [1-6].

태양전지는 크게 결정질 태양전지와 비결정질 태양전지로 나눌 수 있다. 본 연구는 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하여 연구를 진행하였으며, 대기압 플라즈마 선택적 도핑에 영향을 끼치는 불순물 도핑 인자로 고려되는 플라즈마 처리 시간과 전류에 관해 살펴보고 선택적 도핑된 태양전지를 형성하기 위한 연구를 하고자 한다.

II. 실험

Fig. 1은 대기압 플라즈마 도핑 실험 계략도이다. 대기압 플라즈마 도핑은 DC 전원을 인버터에 인가면, 전압을

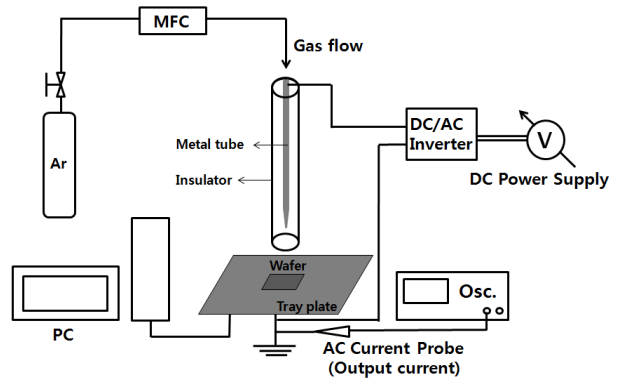
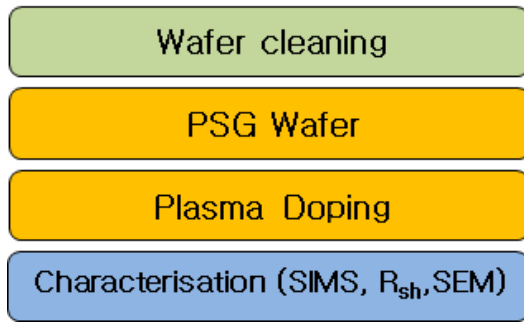


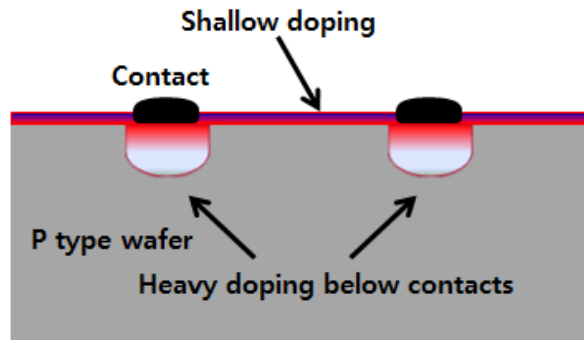
Figure 1. Schematic of the atmospheric pressure plasma doping to making selective emitter solar cell experiment set up.

증가시키고 전류를 감소시켜 교류로 전환되고, 이 교류전원을 원통형 금속관(Metal tube)에 인가되어 플라즈마가 방전된다. 대기압 플라즈마 방전용 전원은 DC-AC 인버터를 사용한다. 인버터의 최대출력 전압은 5 kV이며, 주파수는 수십 kHz 이다. Ar 가스는 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 0.1~1.0 slm으로 조절하였다. 원통형 금속관의 전기적 특성은 방전개시전압과 전기장의 측정 실험을 통하여 확인하였다. 플라즈마 형성 시 생성된 전류는 트레이 판 그라운드 전극 아래 부분에 전류프로브로 측정하였다.

Fig. 2는 대기압 플라즈마 제트를 이용한 선택적 에미터 도핑 공정 실험 과정(a)과 플라즈마로 진행한 선택적 도핑된 웨이퍼 구조(b)이다. 태양전지 웨이퍼는 초크랄스키법으로 만들어진 실리콘 결정질 웨이퍼를 사용하였고, 아세트론, 에탄올, DI (Deionized) water를 사용하여 세정하였다. 웨이퍼 세정 후 퍼니스로 PSG (Phosphorus Silicate Glass)를 형성하였고, 저농도(Shallow)의 인(P)이 도핑된 웨이퍼에 선택적 대기압 플라즈마 도핑을 진행하였다. Fig. 2(b)와 같이 저농도 도핑된 웨이퍼 즉 PSG가 형성된 웨이퍼에 형성될 전극 부분아래에 고농도(Heavy) 선택적 도핑을 진행하였다. 대기압 플라즈마 도핑은 플라즈마 처리 시간과 전류를 각각 다르게 하여 실험을 진행 하였다. 도핑프로파일과 전기적 특성은 SIMS와 면저항(Sheet resistance)을 통해 측정 및 분석을 하였으며, 대기압 플라즈마 도핑 후 웨이퍼의 구조적 특성은 SEM 측정을 통하여 플라즈마 도핑 전과 후의 웨이퍼 표면구조와 플라즈마 도핑 폭을 측정하였다. 면저항은 도핑영역이 작아 측정이 어려워 일반적으로 반도체 및 태양전지 전기적 특성 파악시 사



a) Selective emitter fabrication steps.



b) Cross section of selective emitter.

Figure 2. Selective emitter doping's fabrication steps by atmospheric pressure plasma and cross section of selective emitter solar cell.

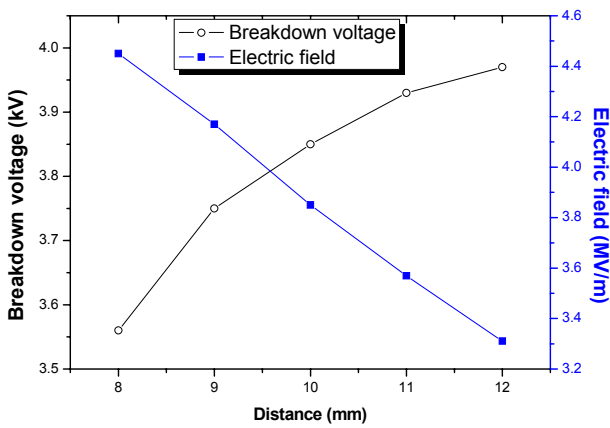


Figure 3. A comparison of breakdown voltage and electric field for various distance from 8 mm to 12 mm.

용되는 수식을 이용하여 계산하였다.

III. 실험결과 및 고찰

대기압 플라즈마 도핑 시 일정한 유량에서 원통형 금속관(Metal tube)과 트레이 판의 전극사이의 거리는 대기압 플라즈마의 전기적 특성인 방전개시전압을 변화시킨다. Fig. 3은 전극사이의 거리에 따른 전기장의 변화 값이다. 그림에서 보는 바와 같이 원통형 금속관과 트레이 판 사이의 거리가 멀어짐에 따라서 전기장이 감소하고, 방전개시 전압은 증가하였다. 방전개시전압은 오실로스코프로 측정 한 결과 3.5 kV에서 4.0 kV 범위로 방전개시전압 특성이 파셴(Paschen)이론에 적용됨을 확인하였다 [7]. 원통형 금

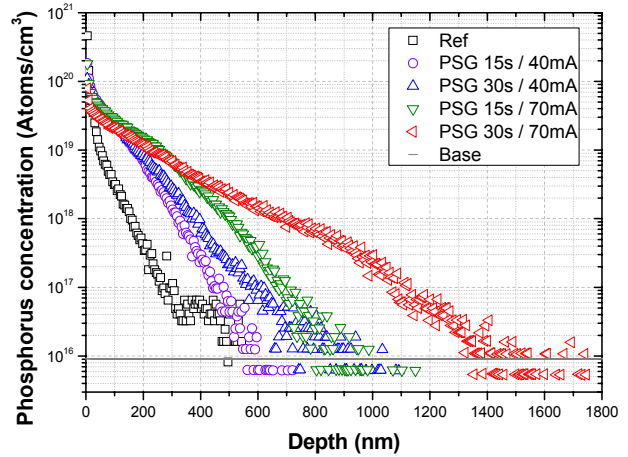


Figure 4. A comparison of SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) doping profile resulting from the four different plasma treatment time and current.

속관과 트레이 판 사이의 거리가 가장 짧은 8 mm에서 대략 4.4 MV/m의 전기장과 약 4.0 kV의 방전개시전압을 얻어, 플라즈마 도핑 공정 진행시 전극사이의 거리는 8 mm로 고정하여 실험을 진행하였다. 이는 전기장이 가장 커서 방전개시전압이 낮기 때문이다. 원통형 금속관과 트레이 판사이의 거리가 8 mm인 이유는 절연체가 아르곤 가스를 주입 시켜주어 7 mm 이상의 절연체의 길이가 요구되기 때문이다. 원통형 금속관 끝부분에서 절연체의 끝부분까지 길이가 7 mm 이하일 경우 아르곤 가스에 의한 방전이 아닌 대기 방전이 되어 높은 방전개시전압이 요구되어지며, 웨이퍼의 균열이 발생된다.

대기압 플라즈마 선택적 고농도 도핑을 진행하기 위하여

도펀트 공급원은 PSG를 사용하였으며, 주요 도펀트 확산 변수인 플라즈마 처리시간과 전류를 변화시켜 선택적 도핑 실험을 진행하였다. 대기압 플라즈마 방전에 사용된 가스 유량은 방전이 잘 되는 0.5 slm으로 고정하여 실험하였다. PSG를 제거하지 않은 저농도 도핑된 웨이퍼에 플라즈마 처리시간은 15 s와 30 s로 처리하고, 전류는 40 mA와 70 mA로 처리하였다. Fig. 4는 플라즈마 처리시간과 전류에 따른 SIMS 도핑프로파일을 나타내었다. 도핑깊이는 500 nm에서 1,400 nm 사이의 영역에서 PN 접합이 형성되었다. Fig. 5는 대기압 플라즈마 도핑 후 면저항과 도핑깊이를 나타낸다. 면저항은 70 Ohm/square에서 90 Ohm/square로 나타내었고, 기존의 플라즈마 도핑을 하지 않은 웨이퍼 (PSG인 저농도의 인이 도핑된 웨이퍼: Ref)보다 도핑깊이도 깊고 면저항 특성도 향상되었다. 플라즈마 처리시간이 길어지고 전류가 상승함에 따라서 도핑깊이(Junction

depth)가 깊어지며 면저항이 작아지는 경향을 확인하였다. 도핑깊이 특성으로 보면 대기압 플라즈마 도핑공정은 플라즈마 처리시간보다는 플라즈마 전류에 의한 영향이 큼을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 기존 저농도 도핑으로 인한 접합깊이가 플라즈마 도핑 후 더 깊어졌으며, 면저항은 기존 웨이퍼(120 Ohm/ square)보다 70 Ohm/square에서 90 Ohm/square로 고농도 선택적 도핑이 되었다는 것을 알 수 있다. 퍼니스에서 온도와 공정시간이 주요 변수였으나 대기압 플라즈마 도핑 후 플라즈마 전류가 도핑프로파일에 가장 큰 영향을 끼침을 파악할 수 있었으며, 이는 플라즈마 전류에 의해 웨이퍼의 온도프로파일 특성이 변화함을 간접적으로 추정할 수 있다. PSG층 내부의 인은 PSG층의 P₂O₅가 플라즈마에 의해 생성된 열로 인해 웨이퍼와 화학적인 반응을 하여 인(P)이 실리콘 기판으로 확산 및 도핑되어 에미터가 형성되었음을 추정할 수 있다. 이 때 웨이퍼 표면온도 상승은 원통형 금속관 전극과 기판사이에 흐르는 전류에 의한 것으로 추정된다.

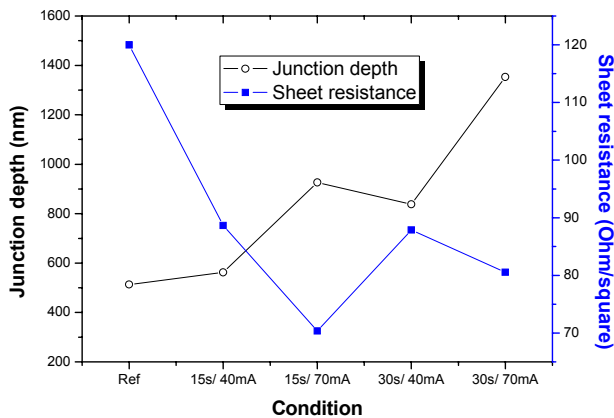
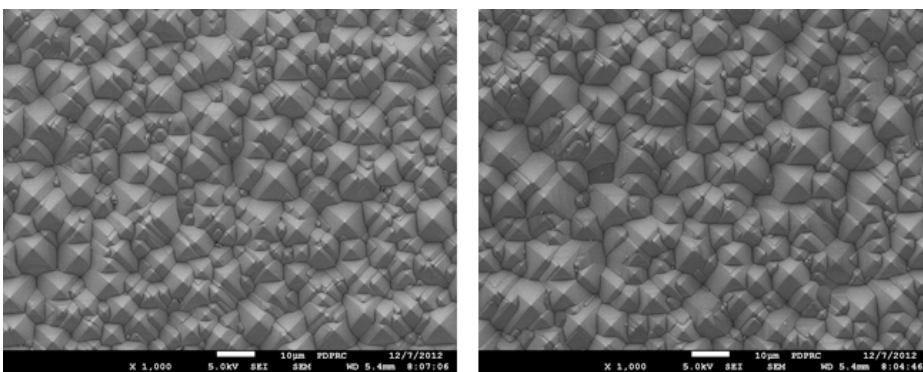


Figure 5. A comparison of junction depth and sheet resistance according to the four different plasma treatment time and current.

$$R_{sheet} = \frac{1}{q \int_0^{x_j} uN(x)dx} \quad (1)$$

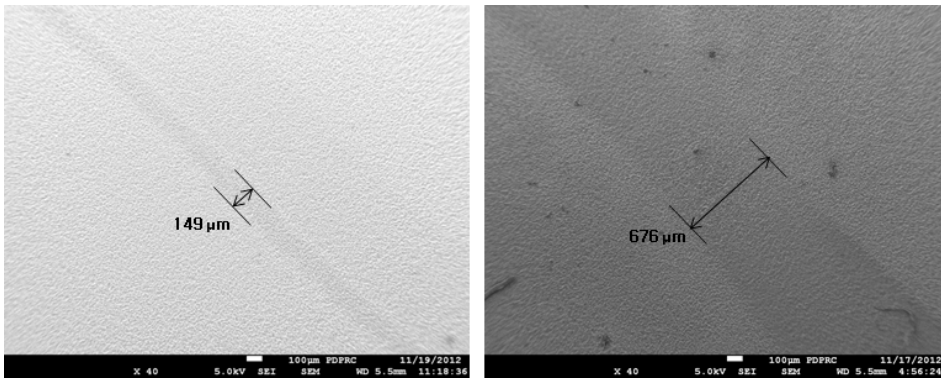
Fig. 5에서 면저항(Sheet resistance)은 일반적으로 적용되는 식(1)을 통해 계산하였다. R_{sheet}는 면저항을 나타내며, x_j는 도핑깊이, q는 전하량, μ는 불순물인 도너의 이동도, N은 도너의 농도 (인의 농도)를 나타내고 있다. 일반적인 도너의 이동도는 1,350 cm/V · s이고, q는 1.6×10⁻¹⁹ C을 나타내며, N(x)는 SIMS 측정결과로 나온 도핑깊이에 따른 인(P)의 농도 값이다 [2].



a) Before Plasma doping.

b) After Plasma doping.

Figure 6. Surface image of wafer was plasma doping at 15 s and 40 mA versus not plasma treatment.



a) Doping width at 15 s and 40 mA, b) Doping width at 30 s and 70 mA.

Figure 7. Surface image of doping width was plasma doping at 15 s, 40 mA and 30 s, 70 mA.

SEM 측정을 통하여 플라즈마 도핑 후 웨이퍼의 표면구조 손상여부와 선택적 도핑 시 웨이퍼의 도핑 폭을 파악하였다. Fig. 6은 대기압 플라즈마 도핑 전과 후 공정후 PSG를 제거하여 촬영한 P Type 웨이퍼 표면구조이다. 15 s와 40 mA의 조건에서 대기압 플라즈마 도핑 전과 후 텍스처링(Texturing) 된 웨이퍼의 표면구조가 거의 유사함을 보아 대기압 플라즈마가 웨이퍼의 표면구조 손상에 영향을 끼치지 않음을 확인하였다.

Fig. 7은 대기압 플라즈마 도핑시 플라즈마 도핑 폭을 나타낸다. 대기압 플라즈마 도핑 공정의 플라즈마 처리시간 15 s와 전류 40 mA의 조건에서 도핑폭은 약 150 μm이고, 30 s와 70 mA의 조건에서 도핑 폭은 약 680 μm로 늘었다. 선택적 도핑폭이 전극 폭보다 너무 크게 고농도 도핑을 하게 되면 과도한 도핑으로 인한 반송자의 수명이 감소하며, 과도한 불순물과의 산란영향으로 재결합 속도가 증가하게 된다 [3]. 태양전지 내에 광기전력 효과로 생성된 홀과 전자쌍을 수집하기 위해 전극폭의 크기는 선택적 도핑폭보다 작게 제작하여야만 고효율을 얻을 수 있다. 따라서 고효율 태양전지 제작을 위해 전극 폭을 고려한 적절한 도핑 폭이 요구된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 태양전지 선택적 도핑 공정에 적용하기 위하여 대기압 플라즈마 제트 장치를 제작하고, 플라즈마 제트의 전기적 특성인 방전개시전압과 전기장을 측정 및 분석하였다. 원통형 금속관과 트레이 판 사이의 거리가 멀어짐에 따라서 전기장이 감소하여 방전개시전압이 증가함

을 확인하였다. 고효율의 태양전지 형성을 위하여 선택적 플라즈마 도핑을 진행하였으며, 태양전지 전면전극이 형성될 아래 부분의 저농도 도핑된 영역에 국부적으로 고농도 도핑 하였다. 대기압 플라즈마 선택적 도핑을 진행한 결과 도핑깊이는 플라즈마 처리시간이 길어지고 전류가 높아질수록 도핑깊이가 깊어지고 면저항 특성이 향상됨을 확인하였다. 대기압 플라즈마 선택적 고농도 도핑 시 도핑깊이는 저농도 도핑 된 깊이인 500 nm 이상의 깊이를 확보 할 수 있었고, 선택적 도핑 시 고농도 영역의 면저항이 형성 가능함을 확인하였다. 대기압 플라즈마 도핑 시 플라즈마 처리시간보다는 플라즈마 전류가 도핑프로파일에 더 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다. PSG층의 인(P)은 원통형금속관과 트레이 판 사이의 국부적인 방전으로 생성된 플라즈마에 의해 확산이 된다. 이는 대기압 플라즈마의 열에 의해 웨이퍼의 표면온도가 상승하여 도펀트인 PSG층의 인이 확산되며, 전하에 의해 웨이퍼 내부 Ohmic heating으로 인이 확산되는 것으로 추정된다. 대기압 플라즈마 도핑 전과 후 웨이퍼의 표면구조 손상이 발생되지 않음을 확인하였고, 대기압 플라즈마 도핑 폭도 전류와 플라즈마 처리시간이 증가됨에 따라 증가하였다. 따라서 우리가 제안한 새로운 대기압 플라즈마 제트로 선택적 도핑을 할 수 있음을 확인하였고, 태양전지 형성 시 고농도 선택적 도핑영역은 플라즈마 처리시간과 전류가 증가함에 따라서 면저항이 감소하였지만 도핑 폭은 증가함을 확인하였다. 향후 추가실험을 통해 도핑메커니즘을 규명할 예정이며, 고효율 태양전지 제작을 위해서는 최적의 플라즈마 처리시간과 전류로 면저항과 전극 폭을 고려해 도핑 폭을 제어할 수 있는 연구를 진행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(지식경제부)의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 신재생 에너지기술개발 사업 (No. 20113020010080) 지원을 받아 수행한 연구 과제이며, 이 논문은 2013년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었고, 지식경제부에서 지원하는 신재생에너지융합원천기술사업(No.2010301001003A-13-3-010)의 연구수행으로 인한 결과물임.

References

- [1] M. Okanovic, U. Jager, M. Ahrens, U. Stute, A. Grohe, and R. Preu, *European PV Solar Energy* **24**, 21 (2009).
- [2] S. W. Jones, *Diffusion in Silicon*, (IC Knowledge LLC, 2008), pp. 23-61.
- [3] J. S. Lee and K. H. Kim, *Solar cell Engineering*, (Green, 2007), pp. 22-229.
- [4] B. S. Tjahjono, *Laser Doped Selective Emitter Solar Cells*, (UNSW, 2010), pp. 91-230.
- [5] J. I. Kim and M. Y. Lee, *High Voltage Electric Discharge plasma and Application*, (Kyobobook, 2009), pp. 50-150.
- [6] D. Kray and K. R. McIntosh, *IEEE*. **56**, 8 (2009).
- [7] G. S. Cho, H. G. Lim, J. H. Kim, D. J. Jin, G. C. Kwon, E. H. Choi, and H. S. Uhm, *IEEE Trans. PLASMA SCI*. **39**, 1234 (2011).

Research of Heavily Selective Emitter Doping for Making Solar Cell by Using the New Atmospheric Plasma Jet

I Hyun Cho^a, Myung Soo Yun^a, Chan Hee Son^a, Tae Hoon Jo^a, Dong Hea Kim^a, Il Won Seo^a,
 Jun Hyoung Rho^a, Bu Il Jeon^a, In Tae Kim^b, Eun Ha Choi^a, Guangsup Cho^a, and Gi Chung Kwon^{a*}

^a*Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701*

^b*Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701*

(Received May 10, 2013, Revised July 31, 2013, Accepted August 1, 2013)

Doping process using laser is an important process in fabrication of solar cell for heat treatment. However, the process of using the furnace is difficult to form a selective emitter doping region. The case of using a selective emitter laser doping is required an expensive laser equipment and induce the wafer's structure damage due to high temperature. This study, we fabricated a new costly plasma source. Through this, we research the selective emitter doping. We fabricated that the atmospheric pressure plasma jet injected Ar gas is inputted a low frequency (a few tens kHz). We used shallow doping wafers existing PSG (Phosphorus Silicate Glass) on the shallow doping CZ P-type wafer. Atmospheric plasma treatment time was 15 s and 30 s, and current for making the plasma is 40 mA and 70 mA. We investigated a doping profile by using SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) and we grasp the sheet resistance of electrical character by using doping profile. As result of experiment, prolonged doping process time and highly plasma current occur a deeper doping depth, moreover improve sheet resistance. We grasped the wafer's surface damage after atmospheric pressure plasma doping by using SEM (Scanning Electron Microscopy). We check that wafer's surface is not changed after plasma doping and atmospheric pressure doping width is broaden by increase of plasma treatment time and current.

Keywords : Atmospheric pressure plasma jet, PSG (Phosphorus Silicate Glass), Doping profile, Sheet resistance

* [E-mail] gckwon@kw.ac.kr