

레이저를 이용한 도핑 특성과 선택적 도핑 에미터 실리콘 태양전지의 제작

박성은¹⁾ · 박효민¹⁾ · 남정규²⁾ · 양정엽³⁾ · 이동호²⁾ · 민병권⁴⁾ · 김경남⁵⁾ · 박세진¹⁾ · 이해석¹⁾ · 김동환¹⁾ · 강윤목⁵⁾ · 김동섭²⁾*

¹⁾신소재공학부, 고려대학교, 서울, 02841

²⁾태양광개발팀, 삼성 SDI, 천안, 31086

³⁾물리학과, 군산대학교, 군산, 54150

⁴⁾Clean energy 연구센터, KIST, 서울, 02792

⁵⁾그린스쿨대학원, 고려대학교, 서울, 02841

Effects of Laser Doping on Selective Emitter Si Solar Cells

Sungeun Park¹⁾ · Hyomin Park¹⁾ · Junggyu Nam²⁾ · JungYup Yang³⁾ · Dongho Lee²⁾ · Byoung Koun Min⁴⁾ ·
Kyung Nam Kim⁵⁾ · Se Jin Park¹⁾ · Hae-Seok Lee¹⁾ · Donghwan Kim¹⁾ · Yoonmook Kang⁵⁾ · Dongseop Kim²⁾*

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

²⁾PV Development Team, Samsung SDI, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31086, Korea

³⁾Department of Physics, Kunsan National University, Gunsan, Korea, 54150, Korea

⁴⁾Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 02792, Korea

⁵⁾KU KIST Green School, Graduated school of Energy and Environment, Korea University, Seoul 02841, Korea

ABSTRACT: Laser-doped selective emitter process requires dopant source deposition, spin-on-glass, and is able to form selective emitter through SiNx layer by laser irradiation on desired locations. However, after laser doping process, the remaining dopant layer needs to be washed out. Laser-induced melting of pre-deposited impurity doping is a precise selective doping method minimizing addition of process steps. In this study, we introduce a novel scheme for fabricating highly efficient selective emitter solar cell by laser doping. During this process, laser induced damage induces front contact destabilization due to the hindrance of silver nucleation even though laser doping has a potential of commercialization with simple process concept. When the laser induced damage is effectively removed using solution etch back process, the disadvantage of laser doping was effectively removed. The devices fabricated using laser doping scheme power conversion efficiency was significantly improved about 1% abs. after removal the laser damages.

Key words: Selective emitter, Solar cells, Laser damage removal, Etch back, Ag contact

Subscript

SE : selective emitter

PSG : phosphrous silicate glass

1. 서론

실리콘 태양전지는 그 가격적인 측면에서 새로운 대체 에너지로 각광 받고 있다. 이러한 이유로 태양전지의 공정을 좀 더 개선하고 대량생산에 적합하게 만드는 것이 무엇보다 중요하게 여겨지고 있다. 선택적 에미터 태양전지는 이러한 측면에서 고효율과 대량생산을 동시에 만족시킬 수 있는 기술이다¹⁻³⁾. 그 중

에서도 레이저를 이용한 선택적 에미터 태양전지는 많은 연구를 거듭해 왔다^{4,5)}. 선택적 에미터의 형성방법에는 여러 가지 방법이 있으며 그중에서도 고체 필름을 이용하여 레이저 도핑하는 방법을 몇몇 그룹에서 연구해 오고 있으며 이러한 고체 필름은 spin-on-glass 도펀트나 PSG를 이용한다⁶⁾. spin-on-glass 방법은 몇가지 다양한 공정을 거쳐야 하고 재료의 값이 비싸다는 단점이 존재한다. 본 연구에서는 레이저를 PSG 필름에 직접 조사하여 선택적 도핑을 하는 방법으로 태양전지를 제작한 결과를 소개하며 레이저를 사용하여 도핑을 할 때 나타날 수 있는 손상문제를 해결하는 방법에 대해 토론하고자 한다. 이를 위해 용액 공정을 이용하여 선택적 도핑 후 PSG와 손상영역을 동시에 효과적으로 제거하는 공정을 소개하고자 한다.

2. 실험방법

선택적 에미터를 만들기 위해 6인치 boron이 도핑된 p-type

*Corresponding author: dspv.kim@gmail.com,

lhseok@korea.ac.kr, ddang@korea.ac.kr

Received April 28, 2016; Revised May 13, 2016;

Accepted May 31, 2016

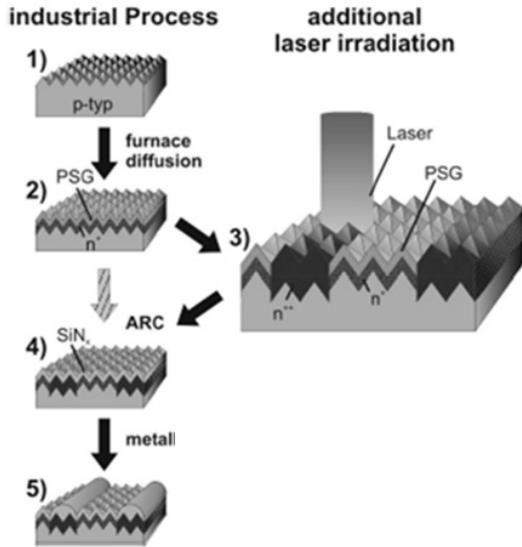


Fig. 1. SE solar cell process flow with laser doping

czochralski 웨이퍼를 사용하였다. 태양 빛의 수집을 효과적으로 하기 위해 웨이퍼를 alkaline 용액에 식각하여 random pyramids를 형성하였으며 PN접합을 형성하기 위해 POCl_3 precursor를 이용하여 phosphorous를 도핑하였다. 이때 도핑된 층의 면저항은 40 Ohm/sq 이다. 레이저 도핑을 위해 532 nm wavelength에 150 nm wide pulse형 레이저를 사용하였다. 선택적 에미터를 형성한 후 PSG 막과 레이저 손상 영역을 제거하기 위해 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{DI water}$ 혼용액을 이용하여 PSG막 제거와 레이저 데미지 제거 그리고 후면 isolation을 동시에 진행하였다. 이후 선택적 에미터의 도핑은 저도핑 영역의 경우 면저항이 120 ohm/sq , 고도핑 영역은 60 ohm/sq 로 최적화 하였다. 이후 SiN_x 패시베이션 층을 PECVD를 이용하여 증착하였으며 silver와 aluminium을 전극으로 스크린 프린트 법을 이용하여 형성하였다. TEM을 통해 레이저 손상부분을 관찰하였으며 완성된 태양전지는 AM 1.5 G 조건에서 솔라 시뮬레이터를 이용하여 태양전지 효율을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 레이저 도핑

레이저 도핑 공정의 큰 특징은 선택적으로 국부적인 도핑을 할 수 있는 점이다. 레이저 도핑이 가능한 소스는 532 nm wavelength이며 $10\text{--}500 \text{ nanosecond}$ pulse width를 가지고 있다. 레이저 도핑 공정은 POCl_3 diffusion 후 에미터 표면에 형성된 PSG를 소스로 하여 레이저로 에너지를 가해 국부적인 도핑을 하게 된다.

레이저 도핑후 표면 특성과 레이저 세기와의 관계는 Fig. 2의 우측 SEM 이미지를 관찰해 보면 이해할 수 있다. 레이저 세기가 증가할수록 도핑이 많이 되어 면저항값이 낮아지게 된다. 이것

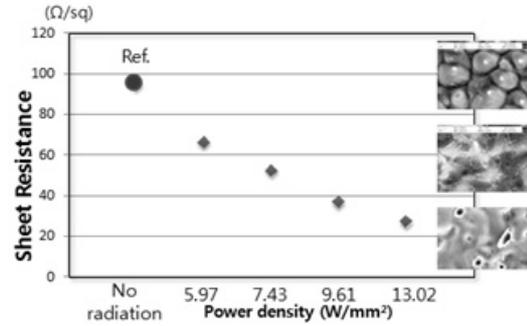


Fig. 2. surface condition and R_{sheet} with varying laser power conditions

은 더 많은 도펀트가 에미터층에 도입되어 면저항값이 낮아진 것이며, 레이저 세기가 과도할 경우 실리콘 결정성이 파괴되는 경향을 알 수 있다. 레이저 세기를 증가시키면 도핑은 많이 되지만, 표면 데미지에 의해 재결합이 증가하기 때문에, 데미지를 최소화시키고 도핑을 충분히 시킬 수 있는 최적화 조건을 찾는 것이 중요하다.

Fig. 2는 레이저 세기에 따른 면저항 값을 표시한 자료이며, 최적화 레이저 도핑 조건이 무엇인지 잘 설명하고 있다. 데이터에 따르면 최적화 조건은 5.97 W/mm^2 의 레이저 세기로 SEM 이미지에서도 실리콘 표면 피라미드 형상이 크게 훼손되지 않은 것을 알 수 있다. 본 샘플을 이용하여 implied V_{oc} 를 측정할 경우, 레이저 도핑을 하지 않은 샘플의 경우 대비 $5\text{--}10 \text{ mV}$ 가량 상대적으로 낮은 implied V_{oc} 결과를 볼 수 있었는데, 후속 wet 공정으로 표면 데미지를 제거한 경우 두 샘플 모두 660 mV 수준의 대등한 implied V_{oc} 값을 보였다. 결론적으로 요약하면, 레이저 도핑 시 표면 데미지는 발생하지만, 데미지 발생을 최소화한 후 후속 공정에서 이를 제거해 주면 성공적인 레이저 도핑 공정 적용이 가능하다.

3.2 선택적 에미터 공정

선택적 에미터 태양전지는 두 종류의 에미터를 가지고 있으며 각각 다른 면저항 값을 갖는다. 저도핑 영역과 레이저로 고도핑이 되는 컨택 영역으로 나뉘는데, 레이저로 도핑이 되지 않는 저도핑 영역은 $100\text{--}120 \text{ ohm/sq}$ 의 면저항 값을 가진다. 기존의 스크린 프린트 태양전지의 경우 에미터 면저항 값이 $50\text{--}65 \text{ ohm/sq}$ 로 선택적 에미터에 비해 깊게 도핑이 되어 있고, 과도한 도핑 농도에 의해 재결합이 증가하는 단점을 가지고 있다. 이는 태양전지의 개방전압을 625 mV 수준으로 제한하는 결과로 나타난다. 선택적 에미터에서 저도핑 영역은 상대적으로 면저항 값이 높는데, 이는 도핑 프로파일에서 auger 재결합을 시키는 과농도 도핑 영역을 제거했기 때문이며 결과적으로 재결합 원인을 어느 정도 제거하게 되어 $5\text{--}10 \text{ mV}$ 이상 개방전압의 개선을 시키게 된다.

컨택 영역은 레이저로 과도핑을 하는 영역인데, 도핑과 에칭

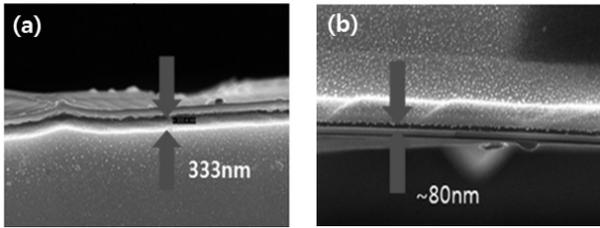


Fig. 3. SEM image of emitter regions; lightly doped region (a), heavily doped region (b)

후 면저항 값은 60 ohm/sq 수준으로 일반적인 스크린 프린트 태양전지 수준이다. 그러나 전체 태양전지 수광부분 면적 대비 5~7% 수준만 과도핑을 하기 때문에 개방전압을 심각하게 저하시키지 않는다. 개방전압 저하 가능성이 있음에도 콘택 영역을 과도핑 하는 이유는 스크린 프린트법을 이용하여 전극 형성 시 FF를 스크린 프린트 태양전지 수준으로 유지하기 위함이다. FF를 일반적인 스크린 프린트 태양전지에 비해 저하되지 않도록 하기 위해서는 Phosphorous 도핑 농도를 임계 농도 이상 유지하는 하는 것이 필요하다. 임계 농도 이상의 Phosphorous 도핑 농도를 가질 경우 silver 페이스트와 반응 시 silver crystallite의 밀도를 증가시켜 안정적인 전극 형성을 시키는 것으로 알려져 있는데, 그 이유는 Phosphorous 도핑 량이 silver crystallite의 nucleation을 향상시키기 때문이다.

위에 설명된 선택적 에미터에 의해 저도핑 영역과 콘택 영역이 각각 다른 면저항 값을 갖는 것을 설명하였다. 두 영역은 각각 다른 에미터 프로파일을 갖고 있으며, 이를 직관적으로 관찰하기 위해 샘플에서 에미터의 깊이를 관찰할 수 있도록 시도해 보았다. 시료는 polished 웨이퍼에 100 ohm/sq로 POCl₃ 확산을 하였고, 국부적으로 3 watt의 power로 레이저 도핑을 하여 선택적 에미터를 구현 하였다. 샘플 제작 후 단면을 에미터에칭 용액에 담가 에미터를 식각하였고 에미터의 깊이를 관찰할 수 있었다. 결과적으로 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 저도핑 영역은 80 nm의 에미터 깊이를 가지고 있으며, 콘택 영역은 350 nm 깊이의 에미터 깊이를 갖는 것으로 관찰이 되었다.

3.3 레이저 도핑 표면 데미지

Nanosecond pulse width의 green laser (532 nm)를 이용하여 레이저 도핑을 하는 경우 결정형 웨이퍼 표면에 손상을 형성할 수밖에 없다. 레이저가 샘플 표면에 조사되며 생기는 손상의 양상은 표면의 crack, debris, melt로 나타나며, 샘플의 하부로도 dislocation, crack 등이 생기게 된다. 레이저 도핑의 경우 그 세기가 비교적 강하지 않기 때문에 샘플의 하부로의 dislocation, crack 등은 우려할 수준으로 발생하지 않을 것으로 생각되며, 본 연구에서 초점을 맞춘 레이저 도핑 손상은 표면의 melt나 defect이다. 레이저 조사에 의해 형성되는 표면 손상은 HR-TEM을 이용하여 분석하였다. Fig. 4의 좌측의 검은 영역은 텍스처링

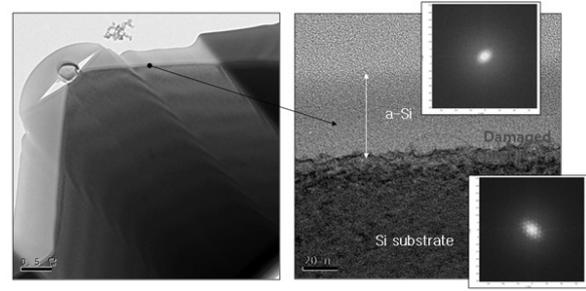


Fig. 4. TEM images of Laser damage on the Si wafer surface

되어 있는 피라미드의 형상이며, 이를 확대한 것이 우측의 이미지이다. Damaged profile이라고 표시된 영역은 레이저 조사에 의해 형성된 것으로 결정성이 훼손된 것을 보여 준다. 하부는 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 single crystalline임을 알 수 있고, 상부는 결정성이 없는 amorphous phase인 것을 알 수 있다.

레이저 도핑에서 damaged profile이 문제가 되는 것은 과도핑 영역이 silver 전극과의 안정적인 계면 형성을 막아 결과적으로 FF를 낮게 하기 때문이다. Damaged profile을 가지고 그대로 태양전지를 제작할 경우, 전면 전극 형성 후에 FF가 77~78% 수준으로 매우 낮아지게 된다. 이는 태양전지 산포와도 직결되며 개선되지 않을 경우 선택적 도핑 기술을 적용하여 태양전지 효율이 향상되더라도 산포가 좋지 않아 기술 적용 자체가 무의미해지게 된다.

3.4 레이저 데미지 제거와 SE 태양전지 특성

레이저 손상은 전면 silver 전극과의 계면 콘택 형성을 막는 것으로 설명되었다. 레이저 도핑 기술을 활용 가능 하도록 하려면 양산성 있는 damage removal 공정을 확보할 필요성이 있으며, 선택적 도핑 태양전지 양산을 위해 용액 공정인 etch back 공정을 선정하여 평가 하였다. Etch back 공정은 HF:HNO₃:DI water 혼용액으로 에미터를 산화시킨 후 산화막을 식각하는 방식으로 에칭을 하게 된다. 공정 흐름도는 Fig. 5에 그려진 바와 같이 레이저 도핑 후 진행되게 된다. 용액 공정은 먼저 PSG removal을 HF 용액으로 한 후 Etch Back solution으로 에미터 식각을 진행한다. 이후 공정은 SiN_x 증착 및 전극공정을 순차적으로 진행하여 태양전지 제작을 마치게 된다.

Fig. 6의 좌측 그림은 damaged profile을 가진 상태로 태양전지를 제작 한 결과를 보여 준다. 좌측의 correscan 이미지는 레이저 도핑을 한 경우이며 damaged profile을 갖는 경우이다. 우측의 correscan image는 damaged profile을 제거한 경우의 결과를 보여준다.

Correscan 결과는 damaged profile 유무에 따라 색상 차이가 큰 것을 보여준다. 직렬저항을 고려하여 분석해 보면, damaged profile에 전극이 형성된 경우 직렬저항 값은 0.8~2.3 ohm-cm²까지의 값을 가지며, damaged profile이 제거된 경우 직렬저항

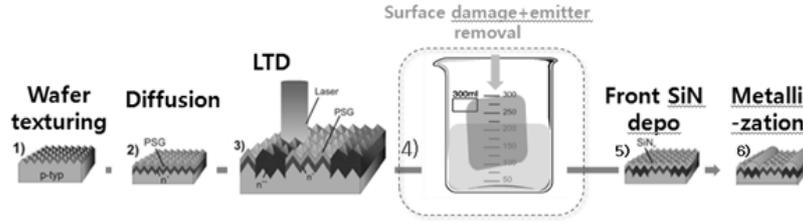


Fig. 5. Selective emitter solar cell process with Laser damage removal

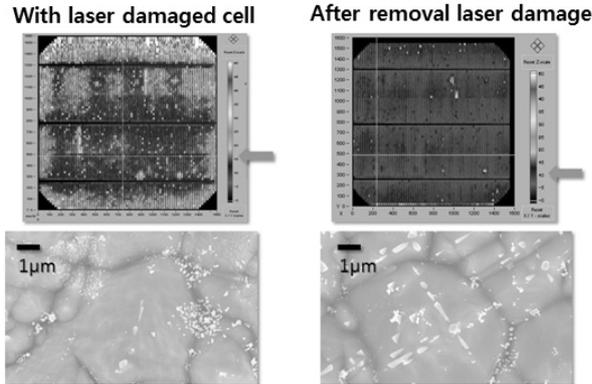


Fig. 6. corescan image (upper) and Silver crystallite images on the textured Si wafer

값은 $0.48 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 수준으로 일반적인 스크린 프린트 태양전지의 직렬저항 값을 갖는다.

이는 태양전지 제작 후 silver crystallite 분석을 해 보면 더욱 명확해진다. Damaged profile이 있는 상태로 태양전지를 제작을 한 경우, pyramid에 silver crystallite이 매우 드물게 생성되는 반면, damaged profile 제거 후 태양전지 제작을 한 시료의 경우 decap 후 Ag crystallite 밀도가 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. 결정이 손상된 damaged profile이 silver crystallite 생성을 방해하는 원인은 정확히 밝혀지지는 않았으나, Phosphorous dopant 농도가 감소하여 silver nucleation을 방해할 수 있는 것으로 생각되고 있다. Laser 조사 후 sample 표면에 Phosphorous dopant의 농도가 매우 낮아지는데 이는 Phosphorous dopant가 일정 농도 이상 표면에 존재 해야 impurity로서 silver의 nucleation을 촉진하기 때문인 것으로 생각된다. 레이저 도핑에 의한 손상을 용액 공정으로 식각해 낼 경우 태양전지의 FF가 스크린 프린트 태양전지 수준으로 향상되는 것은 태양전지 제작 평가를 통하여 진행되었다.

태양전지는 레이저 도핑만 적용된 태양전지, 레이저 도핑 후 etch back을 적용한 태양전지 두 그룹으로 제작되었고, 그 결과를 Table 1에 정리 하였다.

레이저 도핑만 적용된 cell 결과를 관찰해 보면, 효율이 17.6% 수준이며, 문제가 되는 parameter는 FF로 75% 수준인 것을 알 수 있다. 선택적 에미터 효과에 의해 Voc는 631 mV 수준으로 향

Table 1. SE solar cells efficiency table with and without damage removal

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	Eff. (%)
LD	36.9	631	75.7	17.6
LD with damage removal	37.0	632	79.2	18.52

상되어 있지만, FF 문제로 태양전지 효율 향상을 얻지 못하고 있는데, 이것은 레이저 손상에 의해 silver crystallite가 충분히 형성되지 않았기 때문이다.

이에 반에 반해 Etch Back 공정으로 레이저 도핑 후 레이저 손상을 제거한 태양전지 결과는 18.52%의 효율로 향상된 결과를 보인다. 이런 결과는 선택적 에미터 제작 효과에 의한 Voc 향상과 함께 레이저 손상 제거로 충분히 silver crystallite를 형성하여 FF를 일반적인 스크린 프린트 태양전지 수준으로 유지하였기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 선택적 도핑을 적용한 태양전지의 제작에 관해 소개하였다. PSG 필름에 직접 레이저를 조사하여 간단한 공정으로 선택적 에미터를 구현하였으며 PSG와 레이저 손상을 동시에 제거하기 위해 용액공정을 도입하여 태양전지를 제작하였다. 레이저 손상으로 인해 태양전지의 표면에 silver 전극이 기존 스크린 프린트 태양전지보다 silver crystallite 형성이 잘 되지 않는 문제를 보였으나 용액으로 레이저 손상을 제거한 뒤 태양전지는 선택적 도핑으로 인한 632 mV의 개방전압과 18.52%의 태양전지 효율을 보여주었다. 이러한 결과는 기존의 스크린 프린트 태양전지와 비교하였을 때 선택적 에미터 태양전지가 갖는 장점을 보여준다. 레이저 손상을 제거하지 않은 태양전지와 제거한 태양전지는 FF에서 큰 차이를 보였다. 본 연구는 선택적 에미터의 PSG막을 제거함과 동시에 손상을 동시에 제거할 수 있다는 점에서 선택적 에미터 태양전지의 대량생산에 큰 도움이 될 것으로 보인다.

후 기

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2015년, 특화전문대학원 연계 협력 지원사업).

This work was supported by by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (MSIP) (2015, University-Institute Cooperation Program).

References

1. Rahman MZ. Status of selective emitters for p-type c-Si solar cells. *Optics and Photonics Journal* 2012; 2:129-134.
2. Hilali MM, To B, Rohatgi A. A review and understanding of screen-printed contacts and selective-emitter formation. *Proceedings of 14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*. Winter Park, Colorado, USA, 2004.
3. Röder TC, Eisele SJ, Grabitz P, Wagner C, Kulshich G, Kohler JR, Werner JH. Add-on laser tailored selective emitter solar cells. *Progress in Photovoltaics* 2010; 18:505-510.
4. Rohatgi A, Meier DL, McPherson B, Ok YW, Upadhyaya AD, Lai JH, Zimbardi F. High-throughput ion-implantation for low-cost high-efficiency silicon solar cells. *Energy Procedia* 2012; 15:10-19.
5. Zhu LQ, Gong J, Huang J, She P, Zeng ML, Li L, Dai MZ, Wan Q. Improving the efficiency of crystalline silicon solar cells by an intersected selective laser doping. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2011; 95:3347-3351.
6. L. Debarge, M.Schott, J.C.Muller, R.Monna, Selective emitter formation with a single screen-printed p-doped paste deposition using out-diffusion in an RTP-step, *Sol.EnergyMater. Sol.Cells* 74(2002) 71.