Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 49, No. 6, pp. 637~641, 2012.

http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.6.637

Phosphorus Diffusion and Gettering in a Solar Cell Process using UMG Silicon

Sung-Yean Yoon*,, Jeong Kim**, and Kyoon Choi*,†**

*KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

**Department of Electronic Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received May 31, 2012; Revised August 23, 2012; Accepted August 24, 2012)

UMG 실리콘을 이용한 태양전지 공정에서 Phosphorus 확산과 게터링

윤성연*, · 김 정** · 최 균*,†**

*한국세라믹기술원 이천분원

**세종대학교 전자공학과

(2012년 5월 31일 접수 ; 2012년 8월 23일 수정 ; 2012년 8월 24일 채택)

ABSTRACT

Due to its high production cost and relatively high energy consumption during the Siemens process, poly-silicon makers have been continuously and eagerly sought another silicon route for decades. One candidate that consumes less energy and has a simpler acidic and metallurgical purification procedure is upgraded metallurgical-grade (UMG) silicon. Owing to itslow purity, UMG silicon often requires special steps to minimize the impurity effects and to remove or segregate the metal atoms in the bulk and to remove interfacial defects such as precipitates and grain boundaries. A process often called the 'gettering process' is used with phosphorus diffusion in this experiment in an effort to improve the performance of silicon solar cells using UMG silicon. The phosphorous gettering processes were optimized and compared to the standard POCl process so as to increase the minority carrier lifetime(MCLT) with the duration time and temperature as variables. In order to analyze the metal impurity concentration and distribution, secondary ion mass spectroscopy (SIMS) was utilized before and after the phosphorous gettering process.

Key words : Solar cell, UMG silicon, Phosphorus diffusion, Gettering, Minority carrier lifetime

1. 서 론

태양전지용 폴리실리콘은 한때 공급부족 현상으로 가격이 상승했던 시기가 있었으나 금융위기로 인한 수요 감소와 다수의 신규 폴리실리콘 생산 업체의 참여 그리고 주요 업체들의 생산량 증가로 인하여 2010년 이후 가격이 하락하고 있지만 2015년 이후 경기 회복과 폴리실리콘 생산 업체들의 재편성으로 인하여 수요와 공급이 균형을 찾아갈 것으로 보인다.[1] MG-Si를 정련하여 제조되는 UMG (Upgraded metallurgical grade) 실리콘은 금속정련법을 기반으로 제작되는데 폴리실리콘 제조방식인 지멘스법에 비해 실란의 제조와 증류 등의 화학 공정 없이 산처리나 일방향 응고 등의 간단한 공정만으로 생산이 가능하여 설비 투자비와 전력소요량이 매우 적고 환경 친화적인 방법이다.[2,3]

†Corresponding author : Kyoon Choi
E-mail : knchoi@kicet.re.kr
Tel : +82-31-645-1456 Fax : +82-31-645-1493

99.999%(5N) 이상의 순도를 가진 UMG 실리콘은 금속급 실리콘 원료 내에 있던 Fe, Ti, Cu, Ni, Cr과 같은 여러 가지 금속 불순물이 잔존한다.[4] 이러한 금속 불순물들은 에너지 밴드갭 내에 recombination center로 작용하게 되어 태양전지의 전기적인 특성을 감소시키는 문제점을 가지고 있다.[5-7] 금속 불순물들은 게터링이라는 새로운 공정의 도입을 통해서 효과적으로 제거될 수 있는데 게터링 공정으로는 샌드 블러스팅, 이온 임플랜테이션, 레이져 조사와 같은 물리적인 방법과 알미늄 증착이나 phosphorus의 확산을 이용한 화학적인 방법[5-7]으로 나눌 수 있다. 이 중 phosphorus의 확산을 이용한 게터링은 p-n 접합 공정과 동시 혹은 연속적으로 진행할 수 있다는 측면에서 공정 상의 장점이 있다. 게터링의 열역학적 구동력은 확산된 phosphorus 원자와 음의 전하를 띈 금속 불순물 이온의 정전기적인 인력과 실리콘 내부와 실리콘 표면에서의 금속 불순물의 용해도 차이로 편석이 이루어 지는 것으로 이해되고 있으나 정확한 게터링 기구에 대해서는 아직 논란의 여지가 있다.[6,7] 한편, 다결정 실리콘 웨이퍼인 경우 표면이나 벌크 내부에서 결정립계나 전위로

침전이 일어나 게터링이 되기도 한다.

국내에서 UMG 실리콘의 제조에 대한 연구는 일부 국공립연구소에서 진행[8-10]되었고 몇몇 기업에서도 UMG 웨이퍼를 이용한 셀 제조가 시도된 적이 있으나 양산화까지는 성공하지 못하였다. UMG 실리콘의 경우에는 잔존하는 불순물 효과 때문에 효율이 2~4% 정도 감소하는데다 기본적인 공정 외에 추가적인 공정이 요구되는 등 원가 면에서 불리하고 수요 측면에서도 저품질 제품이라는 인식 때문에 최근 시장에서는 거의 퇴출된 상태이다. 그러나 원료를 만드는 공정이 폴리실리콘보다 에너지 측면에서 효율적이고 소재의 원가가 낮아서 후방 기술인 셀 기술의 발전 여부에 따라 수요가 확대될 여지가 있다. 따라서 기존의 태양전지와는 별도로 셀 효율을 늘리기 위한 연구와 신뢰도 향상을 위한 연구가 필요한 상황이다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 UMG 실리콘 웨이퍼는 두께가 220 μm, 비저항이 1~2 Ω·cm인 p-type 이며 크기는 25.4 mm의 정방형으로 절단하여 사용하였다. RCA-1 ($NaOH : H_2O_2 : DIW = 1 : 1 : 5$) 세척공정을 이용하여 표면의 오염물과 유기물을 제거하였고 HF와 HNO_3를 이용하여 등방성 텍스쳐링을 하였다.[11] 다시 RCA-2 ($HCl : H_2O_2 : DIW = 1 : 1 : 6$)를 이용하여 표면의 금속 불순물을 제거하였다. 또한 POCl tube furnace에서 phosphorus로 확산시키기 전에 10 wt% HF에 수 초간 반응시켜 UMG 기판 표면의 실리콘 산화막을 제거하였다. POCl tube furnace를 이용하여 phosphorus를 확산시켜 45Ω/□의 면저항을 가진 p-n junction을 형성하였다. Phosphor silicate glass(PSG)는 10 wt% HF에 수 초간 반응시켜 제거하였다.

Fig. 1은 일반적인 phosphorus 확산과 게터링 과정을 포함한 확산 공정의 온도 스케쥴을 비교한 것이다. 일반적인 phosphorus 확산(POCl 공정)은 850°C에서 10분 정도 유지하면서 질소와 산소의 혼합가스와 함께 $POCl_3$를 주입하여 웨이퍼 표면에 P_2O_5 형태로 증착시키는 선 증착(pre-deposition)과 증착된 P_2O_5 막으로부터 웨이퍼 안으로 Gaussian 분포를 따라 확산되는 확산(drive-in)의 2단계에 걸쳐서 이루어 진다. 게터링 공정은 일반적인 phosphorus 확산 공정에 비하여 추가적인 등온 열처리를 통하여 실리콘 벌크 내부에 포함된 금속 불순물이 기판의 표면이나 입계 등으로 얼마나 제거 되는가 또는 이로 인하여 기판에서의 열운반자수명(minority carrier lifetime: MCLT)이 얼마나 연장되는가를 비교함으로써 확인되었다.

POCl 공정을 전후하여 4 점법으로 면저항을 측정(Changmin Tech, CMT-SR1000N)하였다. MCLT 맵핑은 microwave photo-conductance decay(μW-PCD, Semilab, WT-2000)으로 평가하였고 평균적인 웨이퍼의 특성은 Quasi-steady-state photo-conductance(QSSPC, Sinton, WCT-120)를 이용하여 2E14의 injection level에서의 carrier density에 따른 MCLT 값을 평가하였다. μW-PCD와 QSSPC는 비 접촉 방법으로 측정하는 공통점을 가지고 있지만 서로 다른 측정법으로 인해서 MCLT 값에 차이점을 갖는다는 문제점도 있다. QSSPC는 섬광을 이용하여 측정하며 빛의 강도(injection level)에 따른 MCLT 값을 얻을 수 있으며, μW-PCD는 레이져 빔을 사용하여 측정하며 높은 해상도의 mapping 결과를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 측정된 MCLT 값이 서로 다른 이유는 μW-PCD는 매우 짧은 시간(200 ns)에 국소 영역에 고강도의 빛을 사용하지만 QSSPC는 긴 시간 동안 비교적 넓은 영역에 걸쳐 빛을 조사함으로써 안정 상태(steady-state)에서 측정 결과의 반복성이 좋다는 장점을 갖고 있다. 따라서 셀의 공정 평가에는 μW-PCD가 주로 사용되며 QSSPC는 기판 특성을 비교하는데 주로 사용된다

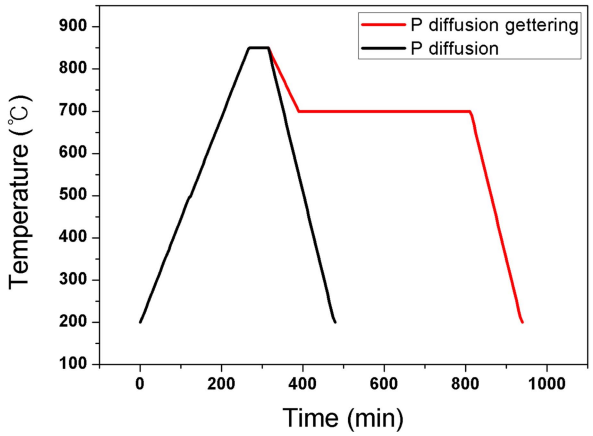


Fig. 1. Comparison of the temperature profiles between phosphorus diffusion & phosphorus diffusion gettering processes.

한편, phosphorus 확산에 의한 게터링 공정으로 금속 불순물의 게터링이 제대로 이루어지는가를 확인하기 위하여 secondary ion mass spectrometry(SIMS, CAMECA, IMS 7f)를 이용하여 Fe 농도의 depth profile을 측정하였다. 이후 PECVD(Applied Materials, P-5000ARC)로 SiNx:H 반사 방지막을 형성하였고 RF sputtering(ULTEC)으로 후면에 aluminum layer를 2 μm 증착하여 전극을 형성하였다. 끝으로 전면에 silver paste를 스크린 프린트하여 인쇄한 후 belt furnace(LEED Engineering, LDFC-8500)에서 소성하여 전극을 형성하였다. 셀의 효율은 solar simulator(Newport, 91195A-1000)를 이용하여 개방 전압과 단락 전류 그리고 fill factor 값을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

Phosphorus 확산 게터링 공정의 온도 변화에 따른 MCLT

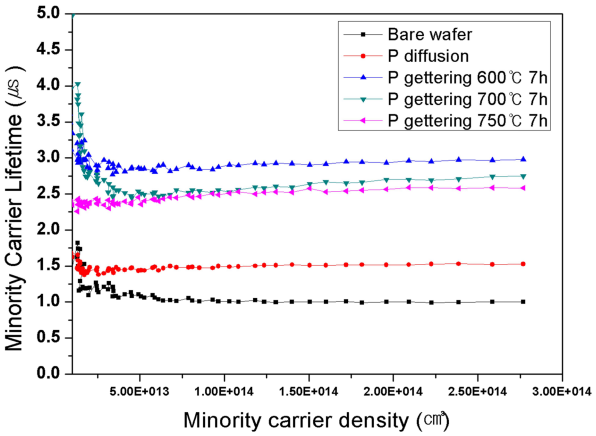


Fig. 2. Apparent minority carrier lifetime versus minority carrier density measured by QSSPC for UMG wafers at various phosphorus gettering temperatures.

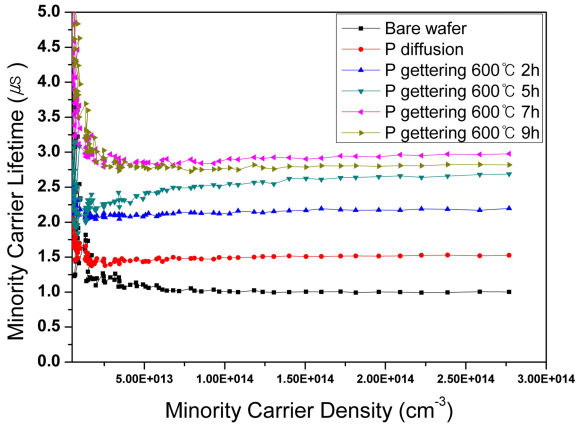


Fig. 3. Apparent minority carrier lifetime versus minority carrier density measured by QSSPC for UMG wafers at various phosphorus gettering time.

값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Phosphorus 확산 만 진행하였을 경우, MCLT 값은 초기 1.00에서 1.51로 0.51 만큼 향상되는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 P 확산 후 7시간 동안 등온 게터링 공정을 시행하였을 경우에는 온도에 따라 MCLT 값이 다르게 나타났다. 게터링 온도가 750°C일 때에는 2.63 μs, 700°C일 때에는 2.76 μs, 그리고 600°C에서 7시간 유지했을 때에는 2.92 μs로 게터링 온도가 낮을 수록 MCLT 값이 상승 폭이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 게터링 온도가 낮아질 수록 게터링 효과가 크게 나타나는 것은 온도가 낮아질수록 실리콘 내부에서의 금속 불순물의 용해도가 줄어들고, 편석 계수가 더 커지기 때문에[12] 더 많은 불순물이 실리콘 격자로부터 빠져 나오는 효과로 믿어진다. 따라서 이 온도 범위에서는 낮은 온도로 게터링하는 것이 금속 불순물 제거에 효과적이고 이로 인하여 MCLT 값도 더 크게 향상되는 것으로 확인되었다.

Phosphorus 확산에 의한 게터링 공정에서 시간에 따른 MCLT 값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 온도는 게터링 효과가 가장 큰 600°C로 고정한 후, 시간을 2시간에서 5시간, 7시간으로 늘려가면서 MCLT 값이 어떻게 변하는지 확인하였다. 그 결과 처리 시간이 2시간일 때 2.21 μs, 5시간일 때 2.68 μs, 7시간일 때 2.92 μs 그리고 9시간일 때 2.78 μs의 MCLT 값을 확인할 수 있었다. 이는 7시간까지는 600°C에서 시간이 늘어날 수록 금속 불순물이 더 많이 제거되는 효과로 믿어지며 그 이상 시간을 늘려도 MCLT 값은 더 이상 향상되지 않음을 확인하였다.

μW-PCD를 이용하여 UMG 실리콘 웨이퍼를 phosphorus 확산 전후와 phosphorus 확산 게터링 전후의 MCLT mapping 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Bare 웨이퍼의 평균 MCLT 값은 각각 4.49 μs와 4.71 μs로 측정되었으며 대부분의 웨이퍼 영역에서 MCLT 값이 4 μs에서 5 μs 사이에 분포하는 것을 알 수 있었다. Phosphorus 확산 후

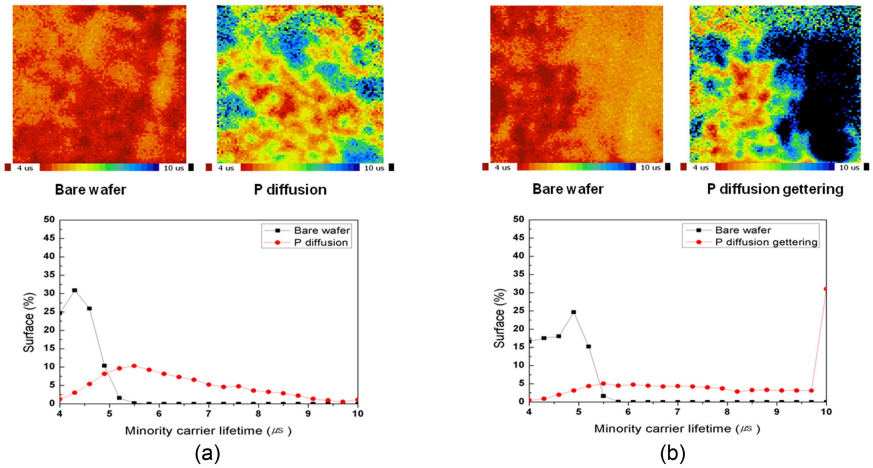


Fig. 4. μW-PCD map and minority carrier lifetime on surface occupied percentage(%) for (a) phosphorus diffusion and (b) phosphorus diffusion gettering.

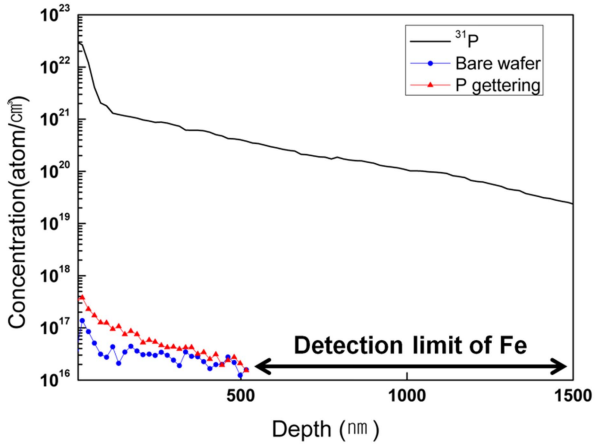
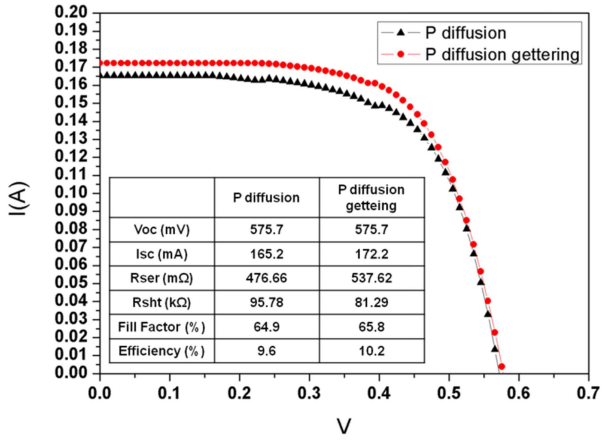


Fig. 5. Iron and phosphorus depth profiles obtained by SIMS analysis for the P-gettered UMG wafer.



	P diffusion	P diffusion getteing
Voc (mV)	575.7	575.7
Isc (mA)	165.2	172.2
Rser (mΩ)	476.66	537.62
Rsht (kΩ)	95.78	81.29
Fill Factor (%)	64.9	65.8
Efficiency (%)	9.6	10.2

Fig. 6. I-V characteristics of UMG solar cell with phosphorus diffusion/gettering.

평균 MCLT 값은 6.44 μs로 측정되었으며 phosphorus 확산 게터링 후에는 8.56 μs로 확산 공정만 진행하였을 때보다 MCLT 값이 33%나 향상 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 게터링된 샘플에서는 MCLT 값이 10 μs 이상으로 증가되는 영역이 크게 증가함으로써 평균 MCLT 값이 향상되는 것도 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 SIMS를 이용하여 깊이에 따른 Fe의 농도와 확산된 phosphorus의 예를 보여준다. ^{31}P은 깊이에 따라 확산된 phosphorus의 농도이다. 금속 불순물 중 하나인 Fe는 실리콘 웨이퍼 벌크 내부에 미량 분포되어 재결합 중심으로 작용하는데 특히 MCLT 값에 큰 영향을 주기 때문에 Fe를 게터링하는 것이 중요하다고 알려져 있다.[6,7] Phosphorus 확산 게터링 공정으로 벌크 내부에 존재하는 Fe가 실리콘 표면 부근으로 게터링이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 금속 불순물의 실리콘의 격자 내와 표면에서의 용해도 차이로 표면에 편석이 이루어지고 에미터 형성을 위해 확산된 phosphorus 양 이온과 음 이온으로 전하된 금속 불순물이 정전기적인 인력으로 P-Fe 결함 쌍(defect pair)을 형성하여 안정화됨으로써 실리콘 웨이퍼 표면에서 게터링이 이루어지는 것으로 판단된다.[6]

앞선 실험결과를 통해서 phosphorus 확산 게터링은 recombination center로 작용하는 금속 불순물이 제거됨으로써 MCLT가 향상되는 것으로 믿어진다. Fig. 6은 phosphorus 확산만 진행하였을 경우와 phosphorus 확산과 게터링 공정을 모두 적용한 후 똑 같은 공정으로 셀을 제작하였을 때의 셀 효율의 변화를 보여준다. 개방 전압은 phosphorus 확산만 진행한 경우나 phosphorus 확산과 게터링을 모두 적용한 경우나 거의 비슷하게 나타났지만 단락 전류의 경우에는 phosphorus 확산 게터링 공정을 적용한 경우에서 172.2 mA로 phosphorus 확산만 적용한 셀 공정에 비해서 7 mA가 상승된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 단락 전류의 상승은 minority carrier의 재결합 중심으로 알려진 Fe 등의 금속 불순물이 게터링 공정에 의하여 제거됨으로써 더 많은 carrier가 전극까지 전달된 것으로 믿어진다. 이로 인하여 셀의 효율은 9.6%에서 10.2%로 phosphorus 확산 게터링 공정에 의하여 0.6%의 효율 향상이 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 phosphorus 확산 게터링 공정을 이용하여 실리콘 벌크 내에 recombination center로 존재하는 금속 불순물을 게터링하였다. SIMS 분석을 통해서 금속 불순물이 phosphorus로 고농도로 도핑된 표면부근으로 효과적으로 게터링이 이루어진 것을 확인하였고 실리콘 벌크 내에 감소된 금속 불순물로 인하여 MCLT가 증가하는 것을 확인하였다. 게터링 온도와 시간을 변수로 하였을 때, 600°C에서 7시간 유지한 경우가 MCLT값이 가장 많이 향상되는 것을 확인하였다. 동시에 phosphorus 확산과 phosphorus 확산 게터링 공정을 진행한 두 셀을 비교하였을 경우, 게터링을 통하여 단락 전류가 증가하여 효율이 0.6% 높은 10.2%의 셀 효율을 얻을 수 있었다.

Acknowlegment

이 논문은 지식경제부의 신재생에너지사업 (과제번호: 20113010010140)의 지원으로 이루어 졌으며 아울러 UMG 기판을 제공하여 준 ㈜미리넷솔라에도 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Agrawal, B. Chris, Solar Annual 2012, The Next Wave, Chap. 2 : Supply/Undertow, pp. 24-48, Photon Consulting, LLC., 2012.
2. Centurioni, D. Iencinella, C. Bronzoni, and F. Bonafe, “A

Simplified Process and Equipment for Upgraded Metallurgical Silicon," pp. 1253-1255, in Proceedings of the 24th Europ. PVSEC, 21-25 Sep, Hamburg, Germany, 2009.
3. Y. Delannoy, "Purification of Silicon for Photovoltaic Applications," *J. Crystal Growth,* **360** 61-67 (2012).
4. K. Graff, "Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication," pp. 201-206, Springer, New York, 2000.
5. H. B. Xu, R. J. Hong, B. Ai, L. Zhuang, and H. Shen, "Application of Phosphorus Diffusion Gettering Process on Upgraded Metallurgical Grade Si Wafers and Solar Cells," *Appl. Energy,* **87** 3425-30 (2010).
6. S. M. Joshi, U. M. Gijsele, and T. Y. Tan, "Improvement of Minority Carrier Diffusion Length in Si by Al Gettering," *J. Appl. Phys*., **77** [8] 3858-63 (1995).
7. S. M. Myers, M. Seibt, and W. Schroter, "Mechanisms of Transition-metal Gettering in Silicon," *J. App. Phys*., **88** [7] 3795-819 (2000).
8. J.-H. Eum, S. Nahm, K.-T. Hwang, K.-J. Kim, and K. Choi, "Purification of Metallurgical Grade Silicon by Plasma Torch and E-beam Treatment (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc*., **47** [6] 618-22 (2010).
9. J. H. Eum, H. S. Jang, H. T. Kim, and K. Choi, "Silicon Purification Through Acid Leaching and Unidirectional Solidification (*in Korean*)," *J. Kor. Crystal Growth Cryst. Technol*., **6** 232-36 (2009).
10. E. J. Jung, B. M. Moon, and D. J. Min, "Quantitative Evaluation for Effective Removal of Phosphorus for SoG-Si," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95** [7] 1779-84 (2011).
11. J. H. Eum, K. Y. Choi, S. Nahm, and K. Choi, "Texturing of Multi-Crystalline Silicon Using Isotropic Etching Solution," *J. Kor. Ceram. Soc*., **46** [6] 685-88 (2009).
12. A. Haarahiltunen and H. Savin, "Modeling Phosphorus Diffusion Gettering of Iron in Single Crystal Silicon," *J. App. Phys.,* **105** 023510 (2009).