

새로운 대기압 플라즈마 소스를 이용한 결정질 실리콘 태양전지 인산 도핑 가능성에 관한 연구

(A Study on Feasibility of the Phosphoric Acid Doping for Solar Cell Using Newly Atmospheric Pressure Plasma Source)

조이현* · 윤명수 · 조태훈 · 권기청**

(I-Hyun Cho · Myoung-Soo Yun · Tae-Hoon Jo · Gi-Chung Kwon)

Abstract

Furnace is currently the most important doping process using POCl_3 in solar cell. However furnace need an expensive equipment cost and it has to purge a poisonous gas. Moreover, furnace typically difficult applying for selective emitters. In this study, we developed a new atmospheric pressure plasma source, in this procedure, we research the atmospheric pressure plasma doping that dopant is phosphoric acid(H_3PO_4). Metal tube injected Ar gas was inputted 5 kV of a low frequency(scores of kHz) induced inverter, so plasma discharged at metal tube. We used the P type silicon wafer of solar cell. We regulated phosphoric acid(H_3PO_4) concentration on 10% and plasma treatment time is 90 s, 150 s, we experiment that plasma current is 70 mA. We check the doping depth that 287 nm at 90 s and 621 nm at 150 s. We analysis and measurement the doping profile by using SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy). We calculate and grasp the sheet resistance using conventional sheet resistance formula, so there are 240 Ω/sq at 90 s and 212 Ω/sq at 150 s. We analysis oxygen and nitrogen profile of concentration compared with furnace to check the doped defect of atmosphere.

Key Words : Atmospheric pressure plasma source, Doping profile, Sheet resistance

* 주저자 : 광운대학교 전자바이오효리학과 석사과정
** 교신저자 : 광운대학교 전자바이오효리학과 교수
* Main author : Master course student, Department of Electrobiological Physics, Kwangwoon University
** Corresponding author : Professor, Department of Electrobiological Physics, Kwangwoon University
Tel : 02-940-5479, Fax : 02-943-3208
E-mail : gckwon@kw.ac.kr
접수일자 : 2013년 5월 21일
1차심사 : 2013년 5월 23일
심사완료 : 2013년 6월 19일

1. 서론

가까운 미래에 화석에너지의 고갈과 화력 발전 생산 단가의 증가, 원자력발전의 위험성으로 대체에너지 수요가 늘어날 것은 자명하다. 대체에너지 중 태양광 에너지는 인류가 당면한 에너지 고갈과 환경오염이라는 과제의 가장 확실한 해결책이며, 성장은 계속될 수밖에 없다[1].

태양전지의 원리는 반도체의 기본 구조인 P-N접합에 의한 광기전력효과로 생성된 홀과 전자쌍을 수집하여 전기에너지를 생성하는 원리를 토대로 하고 있다. 이 P-N접합을 형성하는 공정이 도핑공정이며, 태양전지에서 일반적인 도핑공정은 퍼니스를 사용한다. 퍼니스를 사용한 도핑공정은 고가의 퍼니스 장비와 유지비용, 유독가스를 처리하기 위한 정화장비가 추가적으로 요구되는 단점이 있다[2-4]. 플라즈마는 우주의 99%를 차지하는 고에너지 상태로 전자와 이온, 중성입자, 라디칼로 구성되어 있다. 대기압 플라즈마는 글로우(Glow) 방전영역이 주로 도핑 진행 시 사용되어진다. 이 영역은 전압이 감소하면서 전류가 증가하는 영역으로서 음극(Negative) 글로우 영역이라 불리어지기도 한다[5].

본 연구는 새로운 저가 대기압 플라즈마 소스를 사용하여 도핑공정을 진행하였고, 도펀트는 인산을 사용하였다. 대기압 플라즈마 도핑에 영향을 끼치는 주요 도핑 인자로 플라즈마 처리시간에 대해 살펴보고 결정질 실리콘 태양전지를 형성하기 위해 대기압 플라즈마를 이용한 도핑 가능성에 관한 연구를 하였다.

2. 실험방법

그림 1은 대기압 플라즈마 도핑 실험 전체 구성도이다. 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 저전류 생성하여 아르곤 가스가 주입되고 있는 원통형 금속관(Metal tube) 전극에 인가한다. 이 원통형 금속관 전극과 웨이퍼가 놓여진 트레이판 사이에서 제트형태의 플라즈마가 방전되고 인산 도펀트가 도포된 웨이퍼에 도핑한다. 이때 DC-AC 인버터의 최대출력 전압은 5kV이며, 출력 주파수는 수십 kHz이다. 아르곤 가스는 MFC(Mass Flow Controller)로 0.5 slm을 주입하였다.

그림 2는 대기압 플라즈마 소스를 이용한 인산 도핑 실험 과정 순서도이며, 그림 3은 대기압 플라즈마를 이용하여 인산이 도포된 웨이퍼를 도핑하는 개념도이

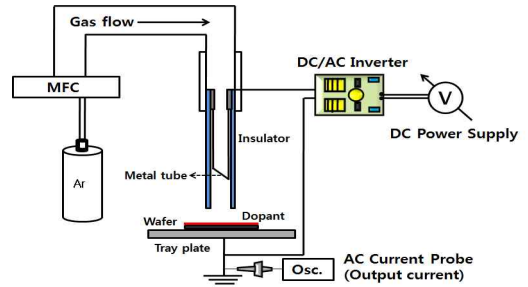


그림 1. 태양전지 제작을 위한 대기압 플라즈마 도핑 실험 구성도

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

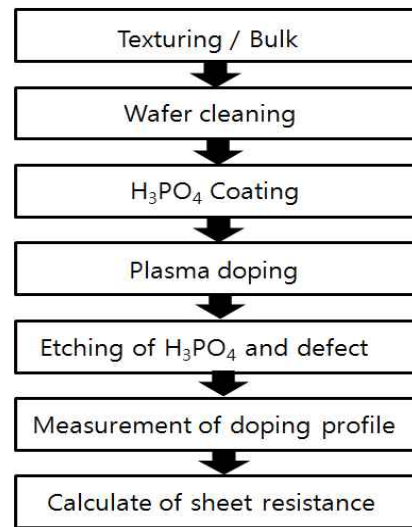


그림 2. 대기압 플라즈마 도핑 실험순서도

Fig. 2. Doping steps of Atmospheric pressure plasma

다. 태양전지 웨이퍼는 초크랄스키법(CZ)으로 만들어진 180 um 두께의 결정질 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 세정은 아세톤, 에탄올, 증류수를 사용하였다. 웨이퍼 세정 후 스펀코터로 인산을 도포하였다. 인산도포 후 대기압 플라즈마 처리시간을 각각 90 초, 150 초의 조건으로 플라즈마 도핑을 진행하였다. 플라즈마 도핑시 도펀트의 농도는 10%이며, 원통형 금속관 전극과 기관사이에 흐르는 플라즈마 전류는 70 mA이다. 플라즈마 도핑 후 잔존하는 도펀트와 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 도핑시 대기 중의 불순물이 인과 함께 도핑이 되면 태양전지 형성 시 효율저하의 원인이 됨으로 대기 중의 질소와 산소가 인과 함께 도핑되는지 여부를 이차 이온 질량분석법으로 확인하였다.

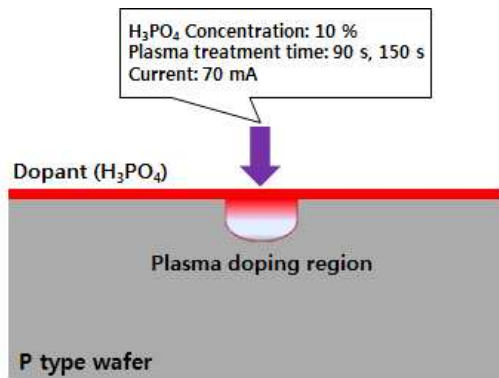


그림 3. 플라즈마 도핑 태양전지 단면도
Fig. 3. Cross section of plasma doping solar cell

3. 실험결과

그림 3에서의 플라즈마 도핑 영역의 폭은 90초의 플라즈마 처리시간과 70 mA의 플라즈마 전류일 때 그림 4에서 보는 바와 같이 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 도핑된 플라즈마 선포는 약 950 μm 임을 확인하였다.

일반적인 퍼니스 도핑은 국부적으로 선택적 도핑에 제약이 있지만 플라즈마 도핑은 국부적인 부분에 선택적 도핑이 가능함을 확인하였다.

그림 5는 인산농도 10%와 플라즈마 전류는 70 mA의 조건에서 플라즈마 처리시간을 각각 90 초와 150 초로 실험한 결과이다. 실험에 사용한 P형 태양전지 웨이퍼에 기본적으로 도핑된 P형 불순물인 붕산 도핑 농도는 9.18×10^{15} atoms/cm³이며, 도핑깊이는 인과 붕산 도핑영역이 일치하는 부분으로 계산하였다. 90 초의 도핑깊이는 287 nm이고, 150 초의 도핑깊이는 621 nm로 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라서 도핑깊이가 깊어짐을 추정 할 수 있다. 도핑깊이를 제어

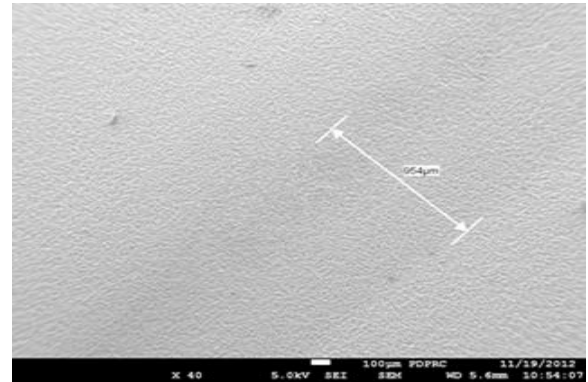


그림 4. 대기압 플라즈마 도핑 폭
Fig. 4. Width of atmospheric pressure plasma doping

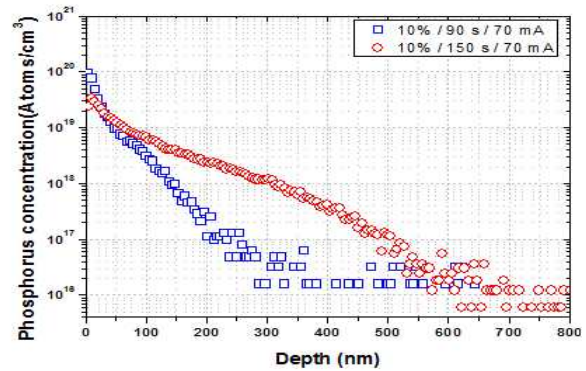


그림 5. 플라즈마 처리시간에 따른 도핑프로파일
Fig. 5. Doping profile induced plasma treatment time

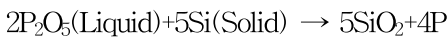
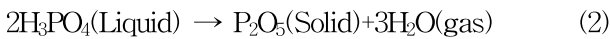
함으로서 선택적 에미터 태양전지 제작시 저농도 (Shallow) 도핑의 가능성을 확인하였고, 실리콘 안에 존재하는 도펀트의 최대량 분포를 도핑깊이로 조절 가능함을 확인하였다.

표 1. 플라즈마 도핑 깊이와 면저항
Table 1. Doping depth and sheet resistance of plasma doping

Condition	Junction depth (nm)	Sheet resistance (Ohm/square)
10% / 90 s / 70 mA	287	240
10% / 150 s / 70 mA	621	212

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

면저항(Sheet resistance)은 일반적으로 적용되는 식 (1)을 통해 계산하였다. R_{sheet} 는 면저항을 나타내며, X_j 는 도핑깊이, q 는 전하량, μ 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 이차 이온 질량분석법 측정결과로 나온 도핑깊이에 따른 인(P)의 농도 값이다[6]. 일반적인 홀 이펙트(Hall effect)와 4-포인트 프로브(4-Point probe)를 이용하여 실험적으로 면저항 측정시 대기압 플라즈마 인산도핑의 면적이 샘플의 측정조건보다 국부적으로 작아 수식을 이용해 면저항을 계산하였다. 면저항 계산 결과 플라즈마 처리 시간이 90 초에서 150 초로 늘어남에 따라서 면저항이 감소됨을 확인하였다. 대기압 플라즈마 도핑시 전기적 특성을 향상하기 위해서는 플라즈마 처리시간을 늘려야함을 알 수 있었다.



식 (2)는 대기압 플라즈마 도핑과정의 인(P) 확산 화학식을 나타낸다. 에미터를 형성하기 위해 인산(H_3PO_4)을 도포하고 대기압 플라즈마로 처리하게 되면 플라즈마에 의해 웨이퍼 표면 온도가 상승하여 오산화인(P_2O_5)이 형성이 되고, 이 P_2O_5 가 웨이퍼와 화학적인 반응을 하여 인(P)이 실리콘 기판으로 확산 및 도핑되어 에미터가 형성되었음을 추정할 수 있다. 이때 웨이퍼 표면온도 상승은 원통형 금속관 전극과 기판 사이에 흐르는 전류에 의한 것으로 추정된다.

그림 6과 7은 기존의 퍼니스 도핑과 대기압 플라즈마 도핑을 비교하여 질소와 산소의 농도를 파악하기 위한 불순물 도핑 프로파일이다. 웨이퍼 내부의 산소와 질소 등의 불순물은 태양전지 형성시 자유전자의 재결합에 원인이 되기 때문에 산소 등 불순물의 농도를 줄여야한다. 대기압 플라즈마 도핑은 기존의 태양

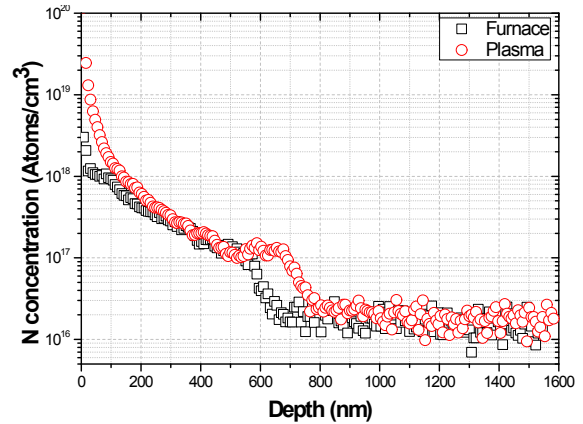


그림 6. 대기압 플라즈마 도핑과 퍼니스 도핑의 질소농도 비교

Fig. 6. The comparison of nitrogen profile according to atmospheric pressure plasma doping and furnace

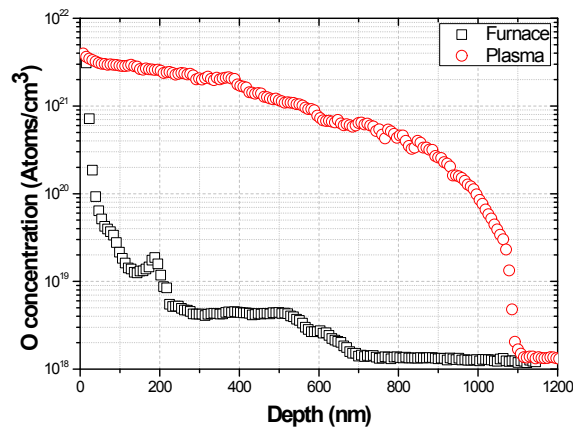


그림 7. 대기압 플라즈마 도핑과 퍼니스 도핑의 산소농도 비교

Fig. 7. The comparison of oxygen profile according to atmospheric pressure plasma doping and furnace

전지 도핑인 퍼니스 도핑과 비교하여 질소 농도는 거의 유사하게 나옴을 확인하였고, 산소 농도는 큰 차이가 있음을 확인하였다. 이는 대기 중의 산소가 실리콘 기판에 도핑이 된 것이 아니라 인산에 함유되어 있는 산소가 도핑이 된 것임을 나타낸다. 초크랄스키법 결정성장시 실리콘 태양전지 웨이퍼 벌크 내부에는 일반적으로 산소가 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 정도로 단결정

에 함께 존재하며[2], 대기압 플라즈마 도핑과 퍼니스 도핑의 질소농도가 유의차가 적은 이유는 대기중의 질소가 도핑되지 않았기 때문으로 추정된다.

4. 결 론

태양전지 공정 중에서 도핑 과정은 매우 중요한 단계이다. 대기압 플라즈마 인산 도핑 폭이 약 950 μm 이며, 대기압 플라즈마 도핑 진행 시 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라서 도핑깊이가 증가함을 추정할 수 있다. 대기압 플라즈마 도핑의 도펀트 확산인자인 플라즈마 처리시간으로 불순물 분포를 제어 가능하고, 플라즈마 도핑의 전기적 특성인 면저항이 감소됨을 알 수 있었다. 이를 통해 결정질 실리콘 태양전지의 저농도 에미터를 형성하는데 가능성을 확인하였다.

대기압 플라즈마 도핑으로 대기 중의 불순물이 도핑되면 태양전지 형성시 자유전자의 재결합의 영향으로 효율저하의 원인이 된다. 대기 중의 질소와 산소가 인과 함께 도핑 되는지 여부를 이차 이온 질량분석법으로 확인하였다. 퍼니스와 비교하여 질소농도는 거의 유사하였고, 산소농도는 큰 차이가 남을 알 수 있었다. 이는 대기압 플라즈마 도핑 시 인산의 구성 원소 중 산소가 플라즈마 도핑으로 인과 함께 도핑이 됨을 도핑프로파일과 인의 확산 화학식을 통해 알 수 있었다. 도펀트인 인산 내에 존재하는 산소와 인의 결합력이 강하여 고온의 플라즈마로 분해가 되지 않아 불순물로 도핑 되는 것으로 추정할 수 있다. 차후 불순물인 산소를 줄이는 연구를 진행할 예정이며, 산소를 줄임으로서 효율 상승을 유도하여 태양전지를 제작 할 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 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0029418).

References

- [1] Solar cell fabrication engineering, Moonundang, J. C. Lee, C. S. Lee, H. Y. Jeon, J. J. Jeon, Korea, pp. 98-110, 2012.
- [2] Solar cell Engineering, Green, J. S. Lee, K. H. Kim, Korea, pp. 22-229, 2007.
- [3] Mahir Okanovic, Ulrich Jager, Marc Ahrens, Uwe Stute, Andreas Grohe and Ralf Preu. European PV Solar Energy. 24. (21) 2009.
- [4] B. S. Tjahjono, Laser Doped Selective Emitter Solar Cells, UNSW, pp. 91-230, 2010.
- [5] High Voltage Electric Discharge plasma and Application, Kyobobook, J. I. Kim, M. Y. Lee, Korea, pp.50-150, 2009.
- [6] S. W. Jones, Diffusion in Silicon, IC Knowledge LLC, pp. 23-61, 2008.

◇ 저자소개 ◇



조이현 (曹怡鉉)

1983년 8월 2일생. 2011년 광운대학교 전자물리학과 졸업. 현재 광운대학교 전자물리학과 석사과정.



윤명수 (尹明洙)

1981년 6월 26일생. 2011년 광운대학교 대학원 전자물리학과 졸업(석사). 현재 광운대학교 전자물리학과 박사과정.



조태훈 (趙台勳)

1983년 3월 1일생. 2012년 광운대학교 대학원 전자물리학과 졸업(석사). 현재 광운대학교 전자물리학과 박사과정.



권기청 (權奇淸)

1969년 8월 3일생. 2000년 KAIST 물리학과 박사. 현재 광운대학교 전자물리학과 교수.