

UV Laser를 이용한 Borosilicate-Glass (BSG)층의 선택적 에미터 형성

김가민 · 장효식[†]

충남대학교 에너지과학기술대학원

Selective Emitter Formation of Borosilicate-Glass (BSG) Layer using UV Laser

Ga Min Kim and Hyo Sik Chang[†]

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received November 8, 2021 : Revised December 15, 2021 : Accepted December 15, 2021)

Abstract In this study, we have investigated a selective emitter using a UV laser on BBr₃ diffusion doping layer. The selective emitter has two regions of high and low doping concentration alternatively and this structure can remove the disadvantages of homogeneous emitter doping. The selective emitters were fabricated by using UV laser of 355 nm on the homogeneous emitters which were formed on n-type Si by BBr₃ diffusion in the furnace and the heavy boron doping regions were formed on the laser regions. In the optimized laser doping process, we are able to achieve a highly concentrated emitter with a surface resistance of up to 43 Ω/□ from 105 ± 6 Ω/□ borosilicate glass (BSG) layer on Si. In order to compare the characteristics and confirm the passivation effect, the annealing is performed after Al₂O₃ deposition using an ALD. After the annealing, the selective emitter shows a better effect than the high concentration doped emitter and a level equivalent to that of the low concentration doped emitter.

Key words uv laser, laser doping, selective emitter, borosilicate glass (BSG).

1. 서 론

태양광 산업은 미래 에너지원으로 주목 받고 있으며, 결정질 실리콘 태양전지의 공급 시장이 점차 확대되고 있다. 결정질 실리콘 태양전지의 효율 향상을 위한 방법 중에 하나인 선택적 에미터 형성에 대한 연구들이 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 태양전지에 입사된 광에 의하여 발생된 전자들은 P-N 접합부에 형성된 전기장에 의해 전극으로 이동하게 되는데, 이때 전자와 정공들이 내부에서 재결합 없이 전극으로 쉽게 도달할 수 있도록 전극 접촉 부분에 고농도의 에미터를 형성하여 전위 계단을 만들어 주는 것을 선택적 에미터라고 한다.^{4,5)} 단일 에미터의 경우 저농도 도핑으로 높은 면저항(R_{sheet})값을 나타내는 반

면, 선택적 에미터의 경우 전면 전극 아래에는 고농도 도핑으로 인하여 낮은 면저항 값과 전면 전극이 없는 영역에는 높은 면저항 값을 가진다.⁶⁾ 고농도의 도핑 영역은 전극과 에미터 사이의 접촉 저항을 감소시킬 수 있고 개방 회로 전압(V_{oc})을 증가시킬 수 있고, 저농도의 도핑 영역은 표면에서의 재결합을 감소시키고 단파장 영역에서 우수한 양자 효율 특성을 보여준다. 선택적 에미터는 태양전지에서 전극을 형성하는 부분만이 고농도의 영역이며 단일 에미터와 같이 형성된 에미터가 가지는 단점을 제거하여 태양전지의 고효율화를 기대할 수 있는 구조이다.^{7,8)}

선택적 에미터를 형성하는 방법으로 여러 방법들이 제안되고 있다. 선택적 에미터를 형성하기 위한 방법으로

[†]Corresponding author

E-Mail : hschang@cnu.ac.kr (H, S. Chang, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고비용의 photolithography와 스크린 프린팅 기술, 여러 번의 고온 확산을 이용하거나 레이저 도핑 기술을 활용하고 있으며, 이와 더불어 reactive ion etching (RIE)와 wet etching공정을 이용하여 에미터를 식각하는 방법으로 진행한다. 레이저 도핑의 경우 레이저가 샘플 표면에 조사되면 표면의 용융(melt)이나 결함(defect)이 나타날 수 있다. 또한, 레이저 조사에 의해 결정성이 훼손이 되기 때문에 고농도로 도핑 된 선택적 영역이 전극과의 안정적인 계면 형성을 막아 fill factor (FF)를 낮아지게 하는 문제점이 있다.⁶⁾ RIE는 표면 손상에 따른 문제점이 있고, wet etching 공정은 표면 면저항을 조절하는 어려움이 있다.^{9,10)} 지금까지의 연구는 주로 P형 실리콘 기반의 인(phosphorous)을 이용하여 구현하였으며, N형 실리콘 태양전지의 붕소의 레이저 도핑 연구는 많이 진행되지 않았다.^{11,12)} 이는 붕소의 실리콘/SiO_x산화막 또는 실리콘/borosilicate-glass (BSG) 계면에서의 산화막으로의 boron segregation 문제들이 발생하며, 실리콘으로 확산할 수 있는 붕소의 제한된 소스 량에 의하여 붕소의 레이저 도핑 조절이 쉽지 않기 때문이다.¹³⁾

본 연구에서는 UV 레이저 도핑 공정을 이용하여 레이저 도핑의 최적화 및 레이저에 의한 최소한의 손상으로 선택적 에미터 형성을 위한 연구를 진행하였다.¹⁴⁾ 일반적으로 사용되는 532 nm의 파장을 가지는 green 레이저 대신 355 nm의 UV 레이저는 실리콘 기판으로 침투되는 빛의 침투 깊이에 따라 더 얇은 영역에서 도핑 프로파일의 제어가 가능하기 때문에, 표면 손상을 줄이고 에미터의 표면 특성 제어가 가능한 장점을 가지고 있다.⁸⁾ 또한, 레이저 도핑 공정은 기존 도핑 기술에 비해 쉽고 경제적이며, 빠른 처리 속도와 선택적으로 국부적인 도핑을 할 수 있다. 또한 레이저 도핑 공정을 통한 선택적 에미터는 기존의 스크린 프린팅 기술로 생성된 전극과 에미터 사이의 접촉 저항을 크게 감소시킬 수 있다. 따라서 선택적 에미터를 가장 간단하게 형성할 수 있는 레이저 도핑 공정을 통해 기존의 단일 에미터와 선택적 에미터 특성을 비교하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 355 nm의 파장을 가지는 나노 초 UV 레이저를 이용하여 선택적 에미터를 형성하였다. Fig. 1에 선택적 에미터 형성에 관한 공정 순서를 나타내었다. 먼저 N형 단결정 실리콘 웨이퍼를 표면 평탄화 과정과 클리닝 과정을 거쳐 표면의 금속 산화물, 유기물 및 기타 오염원들을 제거하였다. NaOH와 IPA 혼합 용액을 이용하여 80 °C에서 실리콘 표면 텍스처링을 진행하였다. P-N 접합을 형성하기 위해서 확산로(diffusion furnace)에서

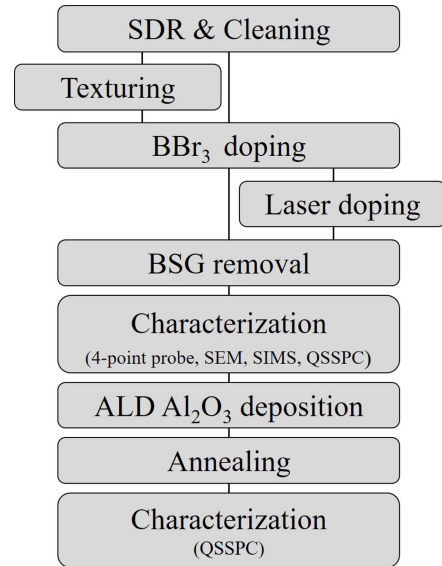


Fig. 1. Schematic diagram of the process of selective emitter formation.

BBr₃ 소스를 이용하여 붕소(boron)를 도핑 하였고, 이때 도핑 된 층의 면저항과 증착된 BSG의 두께를 확인하기 위해 표면 저항 측정기(4-point probe)와 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 통해 확인하였다. UV 레이저를 사용하여 선택적 에미터 형성 후 BSG와 레이저 손상 영역을 제거하기 위하여 불화수소산(HF)를 이용하여 제거하였고, HF dip 후 표면에 존재하고 있는 boron rich layer (BRL)를 제거하기 위하여 HF, 질산(HNO₃), 초산(CH₃COOH) 세 가지의 산 혼합 용액을 사용한 chemical etching treatment (CET)으로 BRL을 제거하였다. 이후 표면 패시베이션을 위하여 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD) 장비를 사용하여 약 10 nm의 Al₂O₃ 막을 증착하였다. Al₂O₃ 막을 형성한 이후에 RTP (rapid thermal process) 장비를 통해서 H₂와 N₂가 혼합된 분위기에서 열처리를 진행하였다. 각 공정 후에는 패시베이션 특성을 관찰하기 위해서 QSSPC (quasi-steady-state photoconductance) 장비를 이용하여 개방 전압(implied V_{oc}, iV_{oc}) 및 소수 전하 수명(minority carrier lifetime)을 측정하였다. 단일 에미터와 선택적 에미터의 도판트 농도와 확산 깊이를 확인하기 위하여 2차 이온 질량 분석기(secondary ion mass spectrometry, SIMS)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BBr₃ 도핑과 레이저 공정 조건

P-N 접합을 형성하기 위하여 확산로에서 N-type 웨이퍼에 BBr₃ 확산 공정을 진행하였다. 레이저 도핑의 최

적화를 위하여 BBr_3 확산 조건을 웨이퍼의 면저항을 기준으로 $50 \pm 2 \text{ } \Omega/\text{sq}$, $105 \pm 6 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 로 형성하였으며, 각각의 균일도 표준편차는 5% 이하였다. 이때 면저항은 4-point probe로 측정하였고 증착된 BSG의 두께는 약 140 nm이며, SEM으로 측정한 두께를 Fig. 2에 나타내었다. BBr_3 확산을 통하여 형성된 면저항 $105 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 를 가지는 BSG층을 UV 레이저를 이용하여 선택적 에미터를 형성 하기위하여, 레이저 도핑 조건인 레이저 파워, 스피드, 전류를 변화시켰다. Fig. 3(a)은 레이저 파워와 면저항의 관계를 보여준다. 기존 phosphorous-silicate glass (PSG)의 레이저 도핑 조건으로 확보된 전류와 주파수를 이용하여 각 34.5 A와 30 kHz로 고정하여 실험을 진행하였다. 레이저의 파워가 커질수록 면저항이 감소하는 경향을 보이다가 다시 증가하는 경향을 보인다. 레이저 파워가 증가할수록 BSG층에 있던 도판트가 더 깊은 에미터 층으로 확산하여 면저항 값이 낮아지는 레이저 도핑효과를 확인할 수 있다. 0.18 W 파워에서 가장 낮은 면저항 값을 나타내고, 0.2 W에서 다시 증가되어 약 $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 를 나타내었다. 이는 레이저 파워가 강하게 되어 BSG층을 에칭하는 효과를 나타내기 때문이다. Fig. 3(b)은 레이저의 스피드와 면저항의 관계

를 보여준다. 앞선 실험과 같이 전류와 주파수는 같으며 파워는 면저항이 $43 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 까지 감소한 파워인 0.18 W로 고정하였다. 레이저 스캔 속도의 경우 속도와 큰 상관관계가 나타나지 않아 보이며, 100 mm/s이후의 조건에서는 약간의 면저항이 상승된 약 $50 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 정도로 유지되었다. 50 mm/s 속도보다 더 느린 스피드의 경우 공정 시간이 길어지고 면저항의 편차가 증대되어, 50 mm/s 속도가 최적의 조건이라고 판단된다. 마지막으로 전류가 증가할수록 면저항은 감소되는 경향을 나타내고 있으며, 레이저 장비의 최대 전류조건인 34.5 A에서 최소의 면저항을 확보하였으며, 이를 Fig. 3(c)에 나타내었다. 레이저 공정 조건인 파워와 전류를 증가시키고 속도를 낮출수록 도핑은 많이 되지만, 표면 손상에 의해 재결합이 증가하기 때문에, 손상을 최소화 하면서 면저항이 감소할 수 있는 최적의 조건을 찾는 것이 중요하다. 레이저 도핑 공정 후 5%의 HF 용액에서 BSG를 제거하는 동시에 레이저에 의한 손상 영역을 제거하였고, HF 후 제거 되지 않은 BRL의 두께는 약 45 nm 였다. 이 BRL은 웨이퍼 표면의 면저항을 균일하게 하지만 캐리어의 재결합 사이트로 작용하고, 웨이퍼의 전하수명을 감소시키는 등 전기적인 특성을 저하시키기 때문에 고효

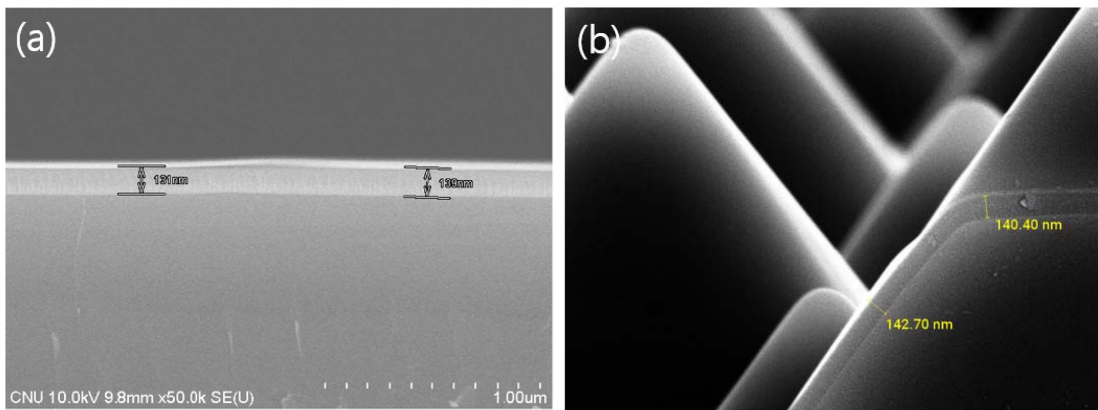


Fig. 2. SEM image of BSG thickness (a) SDR (Saw Damage Removal) wafer, (b) Texturing wafer.

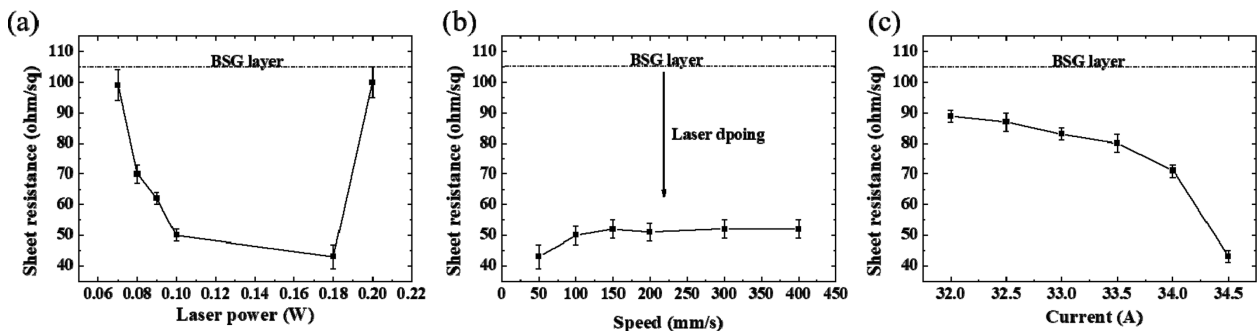


Fig. 3. Sheet resistances variation with the laser doping parameters. (a) power, (b) speed, (c) current.

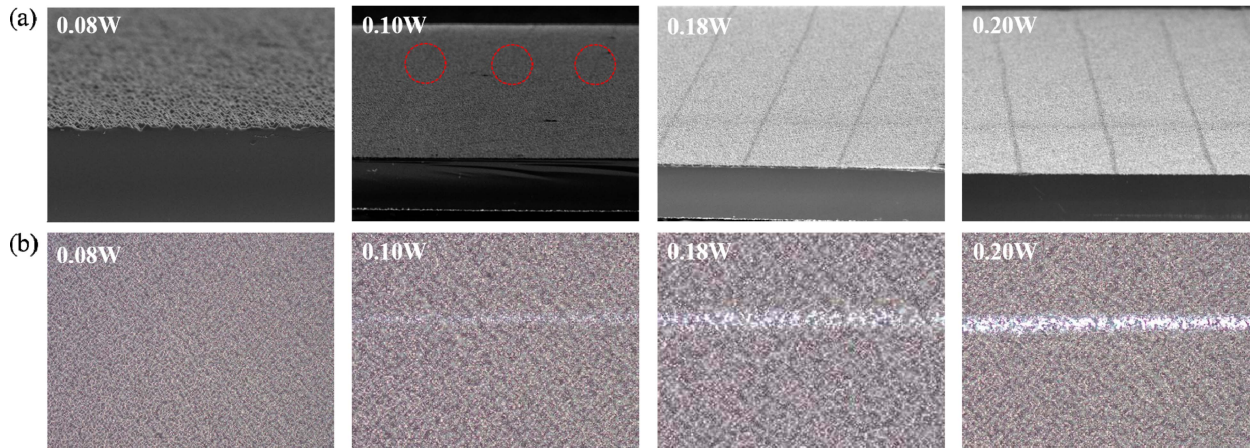


Fig. 4. SEM images of silicon wafer after laser doping with laser power of 0.08 W, 0.10 W, 0.18 W and 0.20 W (a) SEM, (b) OM (Optical Microscope).

율의 태양전지를 제작하기 위해서 반드시 제거해야만 한다.¹⁵⁻¹⁶⁾ 제거되지않은 BRL층을 제거하기 위하여 HF, HNO₃, CH₃COOH의 혼합 용액을 사용한 CET로 제거하였다.¹⁷⁾ UV 레이저에 의해 선택적 도핑이 된 SEM 사진을 Fig. 4(a), 표면 광학 사진을 Fig. 4(b)로 확인하였다. 레이저 도핑 조건으로 확보된 전류와 속도를 34.5 A와 50 mm/s로 고정하여 파워를 0.08, 0.10, 0.18, 0.20 W으로 조절하여 관찰하였다. 0.08 W에서는 레이저 파워가 약해 조사된 영역을 관찰하기 어려웠으며, 파워가 증가할수록 조사된 영역이 뚜렷하게 관찰되었다. 레이저 파워가 증가할수록 조사된 영역의 폭이 41 μm 에서 104 μm 로 증가하는 것을 확인하였다.

3.2. 패시베이션 효과 확인 및 도핑 프로파일

레이저 도핑 후 HF및 CET공정을 통해 표면의 손상과 BRL이 제거된 웨이퍼에 패시베이션 박막인 Al₂O₃ 박막을 원자층 증착법으로 10 nm 두께를 증착하였다. 그 후 패시베이션 활성화를 위해 H₂와 N₂가 혼합된 분위기에서 450 $^{\circ}\text{C}$, 25 min동안 forming gas 열처리(FGA)를 진행하였다. 각 공정 후에는 패시베이션 효과를 측정하기 위해서 QSSPC 장비를 이용하여서 implied V_{oc} 및 lifetime을 측정하여 이를 Fig. 5에 나타내었다. 레이저 도핑된 선택적 에미터의 특성을 비교하기 위해 초기 BSG층의 기준 시료인 면저항 105 Ω/sq 와 선택적 도핑 후의 면저항을 나타내는 43 Ω/sq 시료와 비교하였다. 단일 도핑의 에미터(homogeneous emitter)에서는 도핑 농도가 감소할수록 iV_{oc}는 610 mV에서 638 mV로, 전하 수명은 71 μs 에서 86 μs 로 증가되는 것을 확인 할 수 있다. 레이저 도핑 후의 경우, 레이저에 의한 손상으로 인해 iV_{oc}와 전하수명이 감소하였으나 열처리 진행 후 증가하는 결과를 보여준다. UV 레이저 도핑을 통한 면저항 43 Ω/sq

의 선택적 에미터는 단일 에미터인 50 Ω/sq 보다 좋은 83 μs 의 전하수명을 나타내었으며, 105 Ω/sq 에미터와 동등한 수준을 보였다. iV_{oc}값도 628 mV로 50 Ω/sq 에미터보다는 향상되었고, 105 Ω/sq 에미터에 근접하는 값을 보였다. 도판트의 농도를 확인하기 위하여 SIMS를 이용하여 깊이에 따른 도핑 농도를 측정하였다. Fig. 6은 레이저 도핑 된 셀과 면저항 105 Ω/sq 을 가지는 단일 에미터의 붕소 도판트의 프로파일을 보여준다. 표면 도판트 농도는 레이저 도핑에 의해서 감소된것으로 확인된다. 레이저 도핑 동안 레이저는 실리콘과 전구체 층을 선택적으로 가열하여 전구체 층에서 실리콘으로 도판트가 확산되고 재분배된다. 레이저 도핑 공정을 진행하면 실리콘이 용융이 깊어지고 냉각에 필요한 시간이 길어지고, 실리콘 안으로 확산될 수 있는 열 에너지가 더 많아지게 된다.¹⁸⁻²⁰⁾ 따라서 레이저 도핑에 의해 확산되는 붕소의 양과 깊이가 더 깊어지게 된다. Fig. 6에서 보면서 레이저 도핑의 경우, 500 nm 깊이에서 붕소가

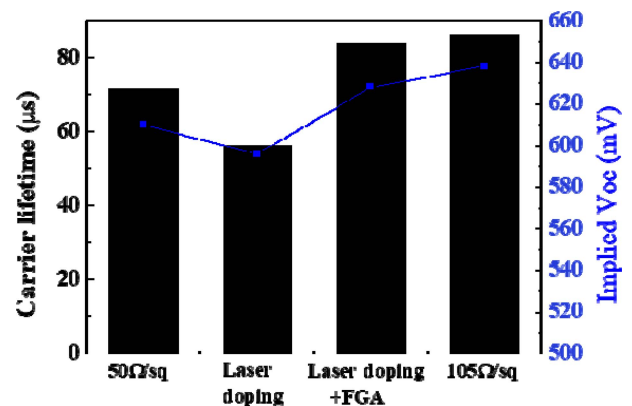


Fig. 5. Lifetime and Implied V_{oc} for homogeneous emitter and selective emitter by QSSPC.

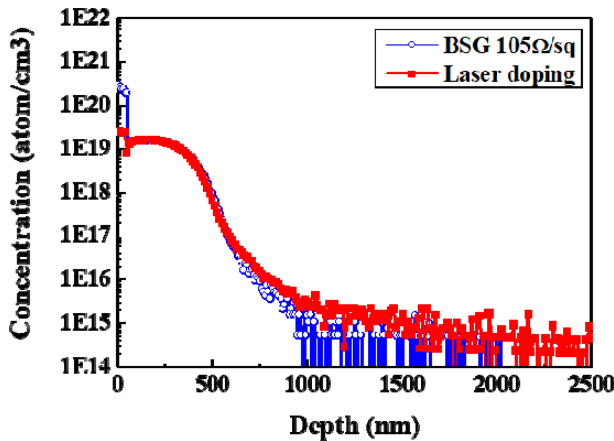


Fig. 6. B concentration with depth measured by SIMS for 105 Ω /sq emitter and for laser doping emitter.

더 확산된 것을 확인할 수 있다. 이는 UV 레이저를 통해 에너지를 실리콘 표면에 얇게 BSG층에 있는 한정된 붕소로 전달되면서 실리콘 표면의 프로파일이 많이 바뀌지 않으면서 확산(shallow junction)된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 확산로를 이용하여 BSG층을 형성하고, 이를 UV 레이저를 이용하여 선택적 에미터를 형성하여 그 특성을 단일 에미터와 비교 분석하였다. 레이저 도핑 공정을 통하여 면저항을 105 Ω /sq에서 43 Ω /sq으로 표면 손상을 줄이면서 낮출 수 있었다. 레이저 도핑으로 형성된 선택적 에미터는 50 Ω /sq 에미터 보다 패시베이션 특성이 향상되었으며 105 Ω /sq 에미터의 특성과 동등한 수준을 달성하였다. 결과적으로, UV 레이저를 통한 표면 전달 에너지를 줄이면서 붕소 확산 프로파일을 최대한 얇게 조절할 수 있는 장점을 보여주었으며, 이는 고효율 N형 태양전지를 제조에 나노 초 UV 레이저 사용을 통하여 특성 조절이 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgements

This work was supported by Chungnam National University (2020-2021).

References

1. J. E. Park, W. S. Choi, J. J. Jang, E. J. Bae and D. G. Lim, *Appl. Sci.*, **10**, 4554 (2020).
2. W. Lin, D. Chen, C. Liu, Y. Wang, Y. He, Y. Zou, L. Yuan, J. Gong, Y. Yang, Z. Feng, Z. Liu, Z. Chen, Q. Xie, Z. Liang, Y. Chen and H. Shen, *Sol. Energy Mater.*

Sol. Cells, **210**, 110462 (2020).

3. Y. Ishikawa, T. Honda, S. Yoshinga, Y. Jiang, Y. Uraoka, Y. Watanabe and H. Ikenoue, 2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf. (PVSC), p. 1-3 (2015).
4. M. M. Hilali, A. Rohatgi and B. To, 14Th Work. Cryst. Silicon Sol. Cells Modules, 2004 from <https://www.osti.gov/servlets/purl/15009892>.
5. T. Pernau and T. Baier, *Laser Tech. J.*, **9**, 29 (2012).
6. S. E. Park, H. M. Park, J. G. Nam, J. Y. Yang, D. H. Lee, B. K. Min, K. N. Kim, S. J. Park, H. S. Lee, D. H. Kim, Y. M. Kang and D. S. Kim, *Curr. Photovolt. Res.*, **4**, 54 (2016).
7. Y. P. Chen, C. T. Li and L. Wang, *Int. J. Photoenergy*, **2013**, 510242 (2013).
8. A. Ogane, K. Hirata, K. Horiuchi, Y. Nishihara, Y. Takahashi, A. Kitiyanan and T. Fuyuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 071201 (2009).
9. K. W. Song, B. G. Kim, Y. J. Lee, C. M. Park, N. Balaji, M. K. Ju, J. W. Choi and J. S. Yi, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 1 (2012).
10. Y. Tao, K. Madani, E. Cho, B. Rounsaville, V. Upadhyaya and A. Rohatgi, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 021101 (2017).
11. Z. Hameiri, L. Mai, T. Puzzer and S. R. Wenham, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1085 (2011).
12. A. Sharan and B. Prasad, *Int. J. Renew. Energy Res.*, **3**, 711 (2013).
13. M. Hackenberg, K. Huet, R. Negru, J. Venturini, G. Fisicaro, A. L. Magna and P. Pichler, *AIP Conf. Proc.*, **1496**, 241 (2012).
14. G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, B. Bazer-Bachi, M. Gauthier, B. Semmache, Y. Pellegrin, N. Le Quang, and M. Lemiti, *Int. J. Photoenergy*, **2012**, 413863 (2012).
15. S. J. Choi, J. I. Lee, M. G. Kang, D. H. Kim, H. E. Song, The Korea Society for Energy Engineering, p. 159, 2014 from <https://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE02501606>.
16. S. J. Kwon, Master's Thesis (in Korean), p. 81, Chonbuk University, Jeonju (2013).
17. J. Y. Choi, Y. J. Cho, and H. S. Chang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 665 (2015).
18. P. Packan, S. Thompson, E. Andideh, S. Yu, T. Ghani, M. Giles, J. Sandford and M. Bohr, *IEEE*, p. 505-508 (1998).
19. S. Fernandez-Robledo, U. Jager, E. Lohmuller and J. Nekarda, *Proc. 28th EUPVSEC*, p. 1126-1130 (2013).
20. U. Jager, A. Wolf, B. Steinhauser, J. Benick, J. Nekarda and R. Preu, *Int. Soc. Opt. Photonics*, **8473**, 847309 (2012).

<저자소개>

김가민

충남대학교 에너지과학기술대학원 석사과정 학생

장효식

충남대학교 에너지과학기술대학원 교수