

단결정 실리콘 태양전지 도핑 확산 공정에서 주입되는 O₂ 가스와 PSG 유무에 따른 특성 변화

최성진^{*,**}, 송희은^{**}, 유권종^{**}, 이희덕^{*}

*충남대학교 대학원 전자·전파·정보통신공학과(sjchoi@kier.re.kr),
**한국에너지기술연구원(hsong@kier.re.kr), **한국에너지기술연구원(y-gj@kier.re.kr),
*충남대학교 대학원 전자·전파·정보통신공학과(hdlee@cnu.ac.kr)

The Study on the Characteristic of Mono Crystalline Silicon Solar Cell with Change of O₂ Injection during Drive-in Process and PSG Removal

Choi, Sung-Jin^{*,**}, Song, Hee-Eun^{**}, Yu, Gwon-Jong^{**}, Lee, Hi-Deok^{*}

*Dept. of Electronic Eng, Chungnam National University(sjchoi@kier.re.kr),
**Korea Institute of Energy Research(hsong@kier.re.kr),
**Korea Institute of Energy Research(y-gj@kier.re.kr),
*Dept. of Electronic Eng, Chungnam National University(hdlee@cnu.ac.kr)

Abstract

The doping procedure in crystalline silicon solar cell fabrication usually contains oxygen injection during drive-in process and removal of phosphorous silicate glass(PSG). In this paper, we studied the effect of oxygen injection and PSG on conversion efficiency of solar cell. The mono crystalline silicon wafers with 156 x 156 mm², 200 μm, 0.5-3.0 Ω·cm and p-type were used. After etching 7 μm of the surface to form the pyramidal structure, the P(phosphorous) was injected into silicon wafer using diffusion furnace to make the emitter layer. After then, the silicon nitride was deposited by the PECVD with 80 nm thickness and 2.1 refractive index. The silver and aluminium electrodes for front and back sheet, respectively, were formed by screen-printing method, followed by firing in 400-425-450-550-880 °C five-zone temperature conditions to make the ohmic contact.

Solar cells with four different types were fabricated with/without oxygen injection and PSG removal. Solar cell that injected oxygen during the drive-in process and removed PSG after doping process showed the 17.9 % conversion efficiency which is best in this study. This solar cells showed 35.5 mA/cm² of the current density, 632 mV of the open circuit voltage and 79.5 % of the fill factor.

Keywords : 태양전지 (Solar cell), 확산 공정(drive-in process), 질화실리콘(silicon nitride), 저항성 접촉(Ohmic contact), 변환 효율(conversion efficiency)

기 호 설 명

R_s	: 면저항 (Ω/sq)
PSG	: phosphorous silicate glass
SE	: selective emitter
SiNx	: 질화실리콘
Reflectance	: 반사도

1. 서 론

미래의 에너지원으로써 신재생에너지는 현재 가장 주목받고 있다. 그 중에서도 태양전지는 그 자원이 무한하고 이용 가능성이 매우 높으며 환경오염이 없기 때문에 가장 활발히 연구되고 있다. 여러 태양전지 중 결정질 실리콘 태양전지는 비교적 간단한 공정과 높은 효율로 태양전지 시장에서 가장 큰 점유율을 보이고 있다.

태양전지는 기본적으로 p-n 접합 구조를 가지고 있으며, p-n 접합 구조로 인해 발생한 내부 전계를 이용하여 빛에너지에 의해 발생된 EHP(electron-hole pair)를 분리시키고 전극을 통하여 캐리어들을 수집함으로써 전기적 에너지를 얻게 되는 다이오드이다.¹⁾

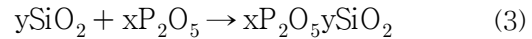
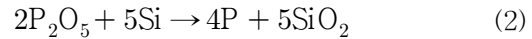
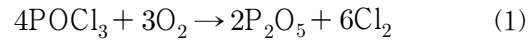
본 논문에서는 인(P)을 주입하는 도핑 공정 후 표면에 발생한 PSG(phosphorous silicate glass) 제거 유무에 따른 태양전지 특성과 도핑 공정 중 확산(drive-in) 과정에서 주입되는 O_2 의 영향에 대해 연구하였다.

2. 본 론

2.1 PSG와 Gettering 효과

도핑 공정은 크게 선증착(pre-deposition)과 확산(drive-in)과정의 두 단계로 볼 수 있다. 식(1)은 선증착 과정으로써 $POCl_3$ 을 도핑소스로 사용하여 P_2O_5 를 형성하는 과정을

나타낸 반응식이며 식 (2)는 확산 과정에서의 반응식이다. PSG라고 알려진 산화막의 반응식은 식 (3)과 같으며 실리콘 표면에 성장하게 된다.²⁾



PSG에는 인(P)으로 인해 석출된 웨이퍼 내의 금속 불순물이 포함되어 있어서 태양전지 공정에서는 보통 제거되고 있다. 이러한 불순물 석출 방법을 gettering 기법이라고 하며 반응자 수명 연장과 전류향상에 기여할 수 있다. 효율적인 gettering을 위해서는 최적화된 열처리 온도와 적절한 냉각시간이 필요하다. 지나치게 높은 온도는 불순물 분리 계수를 감소시키고 금속 침전물의 용해도를 증가시켜 실리콘 원자 내에 불순물을 머물게 할 수 있으며 도핑 소스 내의 불순물을 오히려 실리콘 안으로 주입시켜 반응자 수명을 감소시킬 수 있다.³⁾ 반대로 너무 낮은 열처리 온도는 defect site로부터의 불순물 석출을 제한시키게 된다.

석출된 불순물을 포함하고 있는 PSG는 도핑 공정 후 제거되는 것이 보통이지만, 제거하지 않고 passivation 역할이나 레이저를 이용한 SE(selective emitter) 형성에 이용하기도 한다.⁴⁾

2.2 실험 순서와 측정

사용된 기판은 Cz방법으로 생산된 국내 S사의 p-type 단결정 실리콘 웨이퍼이며 0.5

1) 이재형, 임동건, 이준신 「태양전지 원론」, 홍릉 과학출판사, pp. 11-14, 2005

2) 이준신, 김경해, 「태양전지 공학」, 도서출판 그린, pp. 138~139, 2007

3) Ji-Weon Jeong, Hydrogen Passivation of Defects and Rapid Thermal Processing for High-Efficiency Silicon Ribbon Solar Cells, A Thesis of Ph.D. in Georgia Institute of Technology, pp.76-77, 2002

4) L. Debargea, M. Schotta, J. C. Mullera, R. Monna, Selective Emitter Formation with a Single Screen-printed P-doped Paste Deposition Using Out-diffusion in an RTP-step, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 74, pp. 71 - 75, 2002

~3 Ω·cm의 비저항, 200 μm의 두께, 156×156 mm²의 면적을 가지고 있다. 실험 순서는 그림 1과 같으며 도핑 공정 내에서 가변시킨 실험조건은 표 1과 같다. 조건별로 4개의 태양전지를 제작하였고 모든 측정값은 평균값을 사용하였다.

결정질 실리콘 웨이퍼를 표면 조직화하기 위해 알칼리 용액인 KOH와 IPA용액을 혼합하여 한 면당 7 μm를 식각하였다. 표면 조직화 후 UV-VIS/NIR spectrophotometer를 이용하여 반사도를 측정하였다.

기판의 표면 조직화 후 p-n 접합을 형성하기 위해 batch 타입의 확산로를 이용하여 도핑 공정을 진행하였다. 선 증착 과정은 공정 온도 790도에서 진행하였고 도핑 소스인 인(P)이 포함된 POCl₃과 P₂O₅형성을 위하여 O₂를 4:1 비율로 주입하였다. 확산과정은 850도에서 진행되었고 캐리어 가스인 액화 질소(L-N₂)는 도핑 공정을 진행하는 동안 일정하게 3 SLPM을 주입하였다.

본 논문의 중점인 도핑 조건 내에서의 가변 조건은 표 1과 같다. 도핑 공정 후 PSG의 제거 유무와 확산 과정에서의 O₂주입 여부에 따른 태양전지 특성 분석을 목적으로 하였다. PSG 제거는 10%의 HF 용액을 이용하여 약 20초간 완전히 제거하였다. 확산 과정 중 O₂를 주입하는 경우에는 500 sccm의 가스량으로 10분간 주입하였다. 도핑 공정 후 면저항 측정을 하였고 4 point probe를 이용하였다.

도핑 공정 후 ARC(anti reflection coating)을 위하여 SiNx(질화실리콘)을 증착하였다. PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비를 이용하였고 SiH₄:NH₃:Ar = 1:2:25의 가스 비율로 545초 동안 증착하였다. 그 결과 800 Å의 두께와 굴절률 2.1을 가지는 SiNx 막을 증착하였고 막의 두께와 굴절률 측정은 ellipsometer를 이용하였다.

전극 형성은 스크린 프린팅 방식을 적용하였고 후면 전극물질은 알루미늄(Al) 페이스트

(paste)를 사용하였다. 전면 전극물질은 은(Ag) 페이스트(paste)를 사용하였으며 패턴은 핑거(finger) 간격=2.6 mm, 핑거 폭=100 μm, bus bar 폭=2 mm의 패턴을 사용하여 전면 전극을 형성하였다. 후면 프린팅 후에 후면 건조를 하였고 이후에 전면 프린팅, 전면 건조과정을 거쳤다. 후면 전극과 전면 전극의 건조는 각각 180도와 150도이다.

전극 프린팅 이후에 전극의 저항성 접촉을 만들기 위하여 소성과정을 거치게 된다. 총 5개의 구간에서 온도를 각각 제어할 수 있는 inline belt furnace를 사용하였고 온도는 400-425-450-550-880도이다.

Batch 타입의 확산로를 이용한 도핑 방식으로 인해 웨이퍼의 모든 면이 도핑 되므로 532 nm Q-Switched Nd:YVO₄ 레이저를 사용하여 측면의 p-n 접합을 분리하였다.

태양전지 완성 후 변환효율, 개방전압, 단락전류, 직·병렬저항과 같은 전기적 특성을 분석하기 위해 Pasan 사의 sun simulator를 사용하였다.

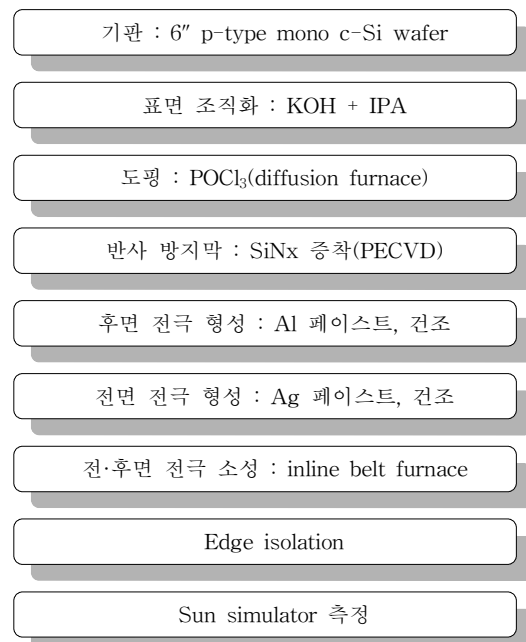


그림 1. 결정질 실리콘 태양전지 공정 순서

표 1. 도핑 공정 중 실험 가변 조건들

		확산 과정 중 O ₂ 가스 주입 여부	
		O ₂ 주입	O ₂ 미주입
도핑 후 PSG 처리	PSG 미제거	조건 1	조건 3
	PSG 제거	조건 2	조건 4

2.3 결과 및 고찰

알칼리 용액을 이용한 표면 조직화 공정 후 측정된 반사도는 300~1200 nm 범위를 기준으로 평균 약 17 %를 얻었다.

확산 과정에서의 산소(O₂) 주입 실험을 위해 두 번의 도핑을 하였고 도핑 후 PSG 제거 유무에 따른 2가지 조건을 적용하여 총 4개의 조건에 따라 시료를 분리하였다. 그림 2는 이러한 4개의 조건별로 나누어진 시료에 대한 면저항 측정값이다. 확산 과정에서의 O₂ 주입 여부나 PSG 제거 유무에 관계없이 52~53 Ω/sq 범위의 비슷한 면저항이 측정되었다. 이는 도핑 이후에 처리되는 PSG나 확산과정 중에 주입되는 O₂는 도핑에 큰 영향이 미치지 않음을 나타낸다.

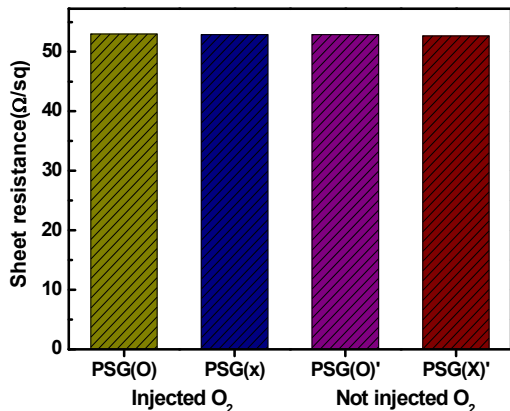


그림 2. 도핑 공정에서 산소 주입 여부와 PSG 제거 여부에 따른 면저항 측정 결과

표 2은 도핑 후 측정된 반사도와 SiN_x 증착 후 소성 공정을 거친 시료에 대한 반사도를 나타내고 있다. SiN_x 증착 후 시료들을

실제 금속 소성조건인 inline belt furnace에 넣고 진행한 후 측정하였다. 모두 300~1200 nm의 파장 범위를 기준으로 하고 있으며 그 평균값을 나타내었다.

표 2. 각 공정 후 측정된 반사도(%)

	도핑 후	SiN _x 증착 (소성 공정 포함)
조건 1	14.56	8.86
조건 2	15.48	7.24
조건 3	14.38	8.65
조건 4	15.7	7.3

그림 3은 표 2의 도핑 후 측정된 반사도에 대한 그래프이다. PSG 제거 유무에 따라 반사도 차이를 보이고 있으며 PSG가 있는 시료에서 낮은 반사도를 보이고 있다. 주로 단파장 영역에서 그 차이가 크고 장파장 영역에서는 약간의 차이를 보인다. 이는 산화막인 PSG에 의해서 일종의 반사방지막 효과를 나타내는 것이다.⁵⁾ 확산 과정에서의 O₂ 주입 여부는 반사도에 큰 영향을 미치지 않았다.

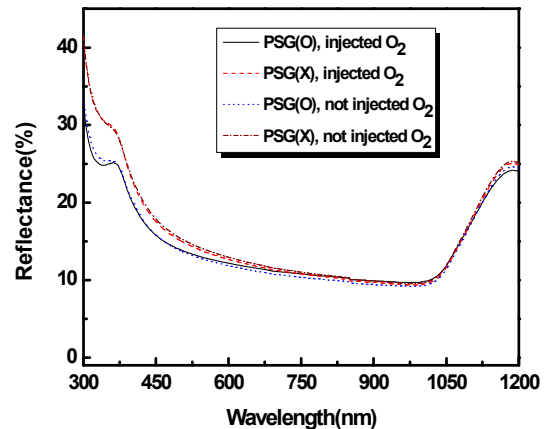


그림 3. 도핑 공정 후 산소 주입여부와 PSG 제거 유무에 따라 측정된 태양전지 웨이퍼의 반사도

5) P. Panek, K. Drabczyk, A. Focsa, A. Slaoui, A Comparative Study of SiO₂ Deposited by PECVD and Thermal Method as Passivation for Multicrystalline Silicon Solar Cells, Materials Science and Engineering B vol. 165, pp. 64 - 66, 2009

그림 4는 표 2의 SiNx 증착과 소성 공정 후 측정된 반사도이다. 도핑 공정 후 측정된 반사도와 달리 SiNx 증착 후에는 반사도가 전체적으로 감소하였으며 이는 전면 증착한 SiNx의 영향으로써 반사방지막 효과에 의한 것이다.⁶⁾ 그리고 도핑 후 측정된 반사도 데이터와는 다르게 단파장 영역에서 PSG가 없는 시료에서 더욱 낮은 반사도를 보였다. SiNx/산화막 층에 비해 SiNx 단층이 더 많은 빛을 흡수할 수 있는 구조임을 확인할 수 있었다. 하지만 후면에서는 도핑 후 측정된 반사도와 같이 PSG가 있는 시료에서 낮은 반사도를 보였다.

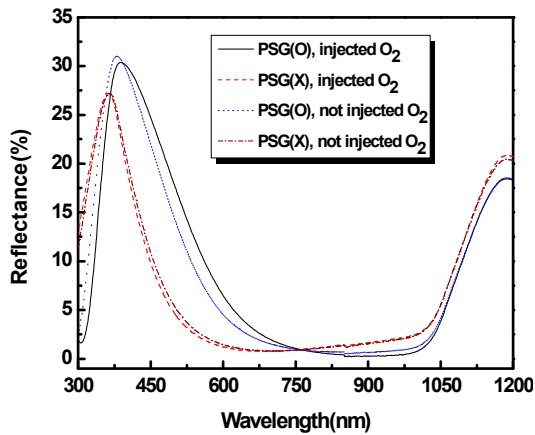


그림 4. SiNx 증착 후 측정된 반사도

표 3은 4개의 다른 조건에서 제작된 태양전지의 light-IV(LIV) 측정 결과이고 총 4개의 전기적 파라미터(전류밀도, 개방전압, 곡선인자, 광 변환효율)들을 나타내고 있다. 본 결과를 통해 4종류의 시료들을 비교 분석하면, 도핑 공정 후 PSG를 제거하고 확산 공정 중 O₂를 주입한 시료에서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

그림 5는 표 3의 내용을 그래프로 나타낸

것으로 fill factor (FF)를 제외한 전류밀도, 개방전압, 변환효율에서 모두 비슷한 경향을 보임을 확인할 수 있다. 이런 전기적 특성은 PSG 제거 유무에 관계없이 산소 주입 여부에 따라서도 약간의 차이를 보이고 있다. 전체적인 경향성을 볼 때 확산과정에서의 O₂의 영향보다는 PSG 제거 유무에 따른 영향을 더 많이 받았음을 확인할 수 있었다.

표 3. Sun simulator 측정 결과

조건	J _{sc} (mA/cm ²)		V _{oc} (mV)		FF (%)		Effi. (%)	
	best	avg.	best	avg.	best	avg.	best	avg.
1	34.7	34.5	630	627	79.6	79.5	17.5	17.3
2	35.7	35.6	632	630	79.5	79.4	17.9	17.8
3	34.5	34.4	627	626	79.6	79.3	17.2	17.1
4	35.5	35.4	629	628	79.4	79.3	17.7	17.6

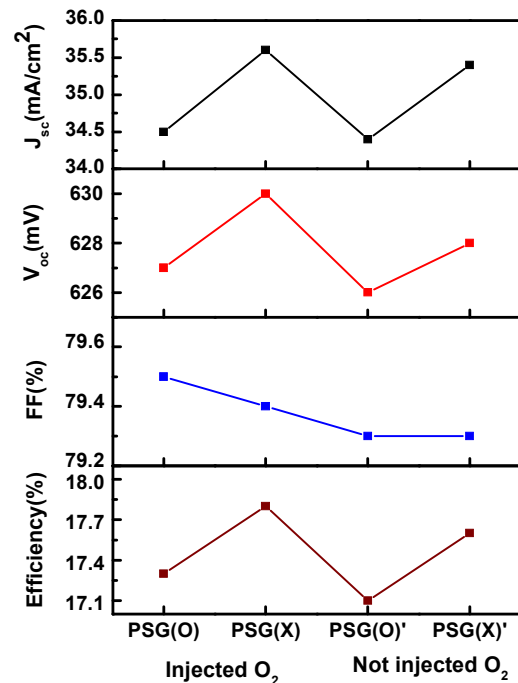


그림 5. 실험 조건 1-4에 대한 light IV 측정 결과

6) S.H. Lee, I. Lee, J. Yi, Silicon Nitride Films Prepared by High-density Plasma Chemical Vapor Deposition for Solar Cell Applications, Surface and Coatings Technology, vol. 153, pp. 67-71, 2002

3. 결 론

본 연구는 도핑 과정 중 확산 과정에서의 O₂ 주입 여부와 도핑 후 PSG 제거 유무에 따른 태양전지 특성을 분석하였다.

- (1) 확산 과정 중 O₂를 주입하고 도핑 후 PSG를 제거한 조건의 시료에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 17.9 %의 변환 효율을 기록하였고 35.5 mA/cm²의 전류밀도, 632 mV의 개방전압, 79.5% FF 값을 나타내었다.
- (2) 더욱 향상된 태양전지 변환 효율을 얻기 위해서는 도핑과 함께 gettering 효과를 극대화할 수 도핑 공정 조건을 적립하거나 추가의 공정을 통해 gettering 효과를 극대화해야 할 것이다.
- (3) 확산 공정 시 O₂ 주입 여부에 따른 변화를 확인하였으며, 추후 O₂ 가스 가변 연구에 대한 기초를 제시하였다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 신재생에너지 기술개발 사업에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 이재형, 임동건, 이준신 「태양전지 원론」, 홍릉 과학출판사, pp. 11-14, 2005
2. 이준신, 김경해, 「태양전지 공학」, 도서출판 그린, pp. 138~139, 2007
3. Ji-Weon Jeong, Hydrogen Passivation of Defects and Rapid Thermal Processing for High-Efficiency Silicon Ribbon Solar Cells, A Thesis of Ph.D. in Georgia Institute of Technology, pp.76-77, 2002
4. L. Debargea, M. Schotta, J. C. Mullera, R. Monna, Selective Emitter Formation with Single Screen-printed P-doped Paste Deposition Using Out-diffusion in an RTP-step, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 74, pp. 71 - 75, 2002
5. P. Panek, K. Drabczyk, A. Focsa, A. Slaoui, A Comparative Study of SiO₂ Deposited by PECVD and Thermal Method as Passivation for Multi crystalline Silicon Solar Cells, Materials Science and Engineering B vol. 165, pp. 64 - 66, 2009
6. S.H. Lee, I. Lee, J. Yi, Silicon Nitride Films Prepared by High-density Plasma Chemical Vapor Deposition for Solar Cell Applications, Surface and Coatings Technology, vol. 153, pp. 67 - 71, 2002