

결정질 실리콘 태양전지의 Al_2O_3/SiN_x 패시베이션 특성 분석

현지연¹⁾ · 송인설²⁾ · 김재은¹⁾ · 배수현¹⁾ · 강윤목^{2)*} · 이해석^{2)*} · 김동환^{1)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울, 02841

²⁾그린스쿨대학원, 고려대학교, 서울, 02841

The Properties of Passivation Films on Al_2O_3/SiN_x Stack Layer in Crystalline Silicon Solar Cells

Ji Yeon Hyun¹⁾ · In Seol Song²⁾ · Jae Eun Kim¹⁾ · Soohyun Bae¹⁾ · Yoonmook Kang^{2)*} · Hae-Seok Lee^{2)*} · Donghwan Kim^{1)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea

²⁾KU KIST Green School, Graduated school of Energy and Environment, Korea University, Seoul 02841, Korea

ABSTRACT: Aluminum oxide (Al_2O_3) film deposited by atomic layer deposition (ALD) is known to supply excellent surface passivation properties on crystalline Si surface. The quality of passivation layer is important for high-efficiency silicon solar cell. double-layer structures have many advantages over single-layer materials. Al_2O_3/SiN_x passivation stacks have been widely adopted for high-efficiency silicon solar cells. The first layer, Al_2O_3 , passivates the surface, while SiN_x acts as a hydrogen source that saturates silicon dangling bonds during annealing treatment. We explored the properties on passivation film of Al_2O_3/SiN_x stack layer with changing the conditions. For the post annealing temperature, it was found that 500 °C is the most suitable temperature to improvement surface passivation.

Key words: Al_2O_3 , Atomic Layer Deposition, Passivation, Crystalline silicon, Solar cells

Nomenclature

V_{oc} : open-circuit voltage, V

subscript

ALD : atomic layer deposition

PECVD : plasma enhanced chemical vapor deposition

ARC : anti-reflectance coating

QSSPC : quasi steady state photoconductance

TMA : trimethylaluminum

DHF : dilute hydrofluoric acid

1. 서론

최근 신재생 에너지에 대한 관심이 높아짐에 따라 태양광 에너지는 폭발적인 에너지 수요에 대응할 수 있는 에너지 공급원

중 하나로 주목 받고 있다. 다양한 종류의 태양전지 중 실리콘을 기반으로 하는 태양전지는 전체 태양광 시장의 약 90% 이상을 차지하고 있다. 최근 모듈 가격의 하락으로 인한 실리콘 태양전지의 가격 경쟁력 확보를 위해 생산 단가를 낮춤과 동시에 고효율 구조에 대한 연구가 진행되고 있다^{1-7,15)}.

실리콘 태양전지 변환 효율 향상을 위해 웨이퍼 두께 감소, 에미터 도핑 농도 증가에 따른 표면 패시베이션 특성이 더욱 중요해지고 있다. 표면 패시베이션 층은 크게 두가지 역할을 수행한다. 먼저 표면에 존재하는 결함(dangling bond)을 제거하여 표면 재결합 손실을 줄여준다. 다음으로 패시베이션 층에 형성되는 고정 전하(fixed charge)의 계면 전기장 형성에 의한 재결합 손실 효과가 있다^{2,10)}. 주요 패시베이션층으로 fixed positive charge를 가지고 있는 실리콘 산화막(SiO_2)과 실리콘 질화막(SiN_x)이 있으며 negative fixed charge를 가진 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3)가 있다¹⁰⁾. 이 중 알루미늄 옥사이드는 높은 밀도의 fixed negative charge를 가져 lowly doped된 p형 또는 n형 실리콘과 highly doped된 p형 에미터의 field effect 효과를 갖는 패시베이션 막으로 주요하게 쓰이고 있다¹⁰⁾. 특히 ALD (Atomic layer deposition)를 이용하여 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3)를 증착할 경우 용이한 막 두께 조절과 균일한 증착으로 우수한 화학

*Corresponding author: ddang@korea.ac.kr, lhseok@korea.ac.kr, solar@korea.ac.kr

Received June 6, 2017; Revised June 8, 2017;

Accepted June 10, 2017

적 패시베이션 효과를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

한편 ALD로 증착된 Al₂O₃ 박막은 열처리를 통해 막 내의 D_{it} 감소와 Q_F 증가를 가져와 표면 패시베이션의 특성을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다. 또한 열처리 과정 중 수소를 주입함으로써 패시베이션 특성이 더욱 향상된다는 보고도 존재한다⁸⁾. Capping layer로 주로 사용되고 있는 SiN_x는 수소를 많이 함유하고 있어 실리콘 표면에 존재하는 dangling bond를 패시베이션 할 수 있도록 수소를 공급하는 소스로 사용되며 동시에 태양 전지 전면의 반사방지막으로 사용된다.

본 연구는 결정질 실리콘 태양전지의 표면 패시베이션 특성을 향상시키기 위한 연구를 진행하였다. ALD로 Al₂O₃를 증착하고 박막의 특성을 확인하기 위한 실험을 진행하였다. Al₂O₃의 증착 두께와 온도 및 precursor의 펄스타임에 따른 샘플들의 implied V_{oc}를 측정 및 비교하였고, 패시베이션 특성이 최대가 되는 증착 조건을 확인하였다. 다음으로 Al₂O₃ 박막 위 capping layer로 SiN_x를 증착 후 열처리를 진행하였고 열처리 순서와 온도조건을 다르게 하였으며 패시베이션의 특성 확인을 위해 QSSPC 측정을 진행하고 결과를 비교하였다.

2. 실험

패시베이션 박막의 특성을 확인하기 위해 본 연구에서는

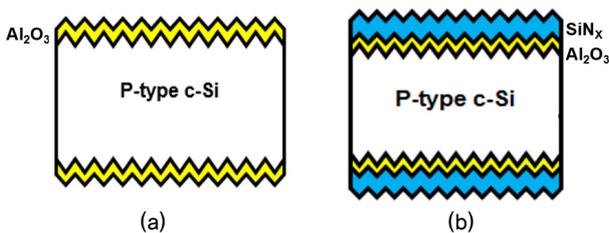


Fig. 1. (a) Al₂O₃ structure (b) Al₂O₃/SiN_x stack layer structure

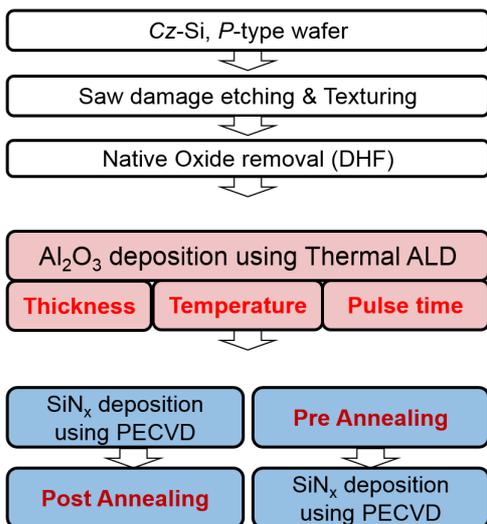


Fig. 2. Fabrication procedure for crystalline silicon solar cells

Czochralski (Cz) 법을 통해 성장된 5-20 Ω·cm 비저항의 Boron (B)이 도핑 된 두께 180 μm, 크기 6 inch의 p-type (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 절삭면 식각(saw damage etching) 후 요철 구조(texturing)를 형성하여 광흡수를 늘렸다. 그 후 native oxide에 의한 변수를 줄이기 위해 DI와 HF를 9.4 : 1.3의 비율로 희석한 용액을 제조하여 Dilute Hydrofluoric Acid Cleaning (DHF)을 진행하였다. 패시베이션의 공정 조건을 확인하기 위해 ALD를 이용하여 Al₂O₃를 증착 하였고 제작한 샘플의 구조는 Fig. 1 (a)에 나타내었다. 알루미늄 옥사이드 (Al₂O₃)막 형성을 위해 precursor로는 알루미늄 소스로서 TMA (trimethylaluminum Al(CH₃)₃)와 산소 소스로서 H₂O가 각각 사용되었다. Cycle 수를 다르게 하여 3~10 nm 두께 별로 증착을 하였고 온도에 대한 영향을 알아보기 위해서 180~260 °C 분위기에서 증착을 하였다. 펄스 타임에 따른 막 두께에 대한 영향을 확인하기 위해서 Elipsometry를 이용하였고 펄스 시간을 0.1~1.1 sec로 다르게 하여 QSSPC를 통하여 특성을 비교하였다. 다음으로 capping layer로 사용되는 SiN_x 박막은 PECVD를 이용하여 증착하였으며 Al₂O₃와 SiN_x를 적층 구조로 하였을 때의 샘플 구조는 (b)에 나타내었다. 열처리에 대한 영향을 알아보기 위해서는 Al₂O₃/SiN_x 증착시 SiN_x를 증착하기 전후 RTP (rapid thermal processing)를 이용하여 각각 500~600 °C로 온도를 다르게 하여 특성을 비교하였다. 해당 공정 순서는 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ALD 증착 조건에 따른 Al₂O₃ 박막 패시베이션 특성 평가

Fig. 3은 ALD의 공정 cycle 수를 조정하여 Al₂O₃의 두께를 3 nm부터 10 nm까지 다르게 하였을 때 implied V_{oc} 측정 결과를 나타낸다. 두께가 증가함에 따라 implied V_{oc}값이 증가하는 결과를 확인하였다. 이는 Al₂O₃ 박막의 field effect 패시베이션 효과

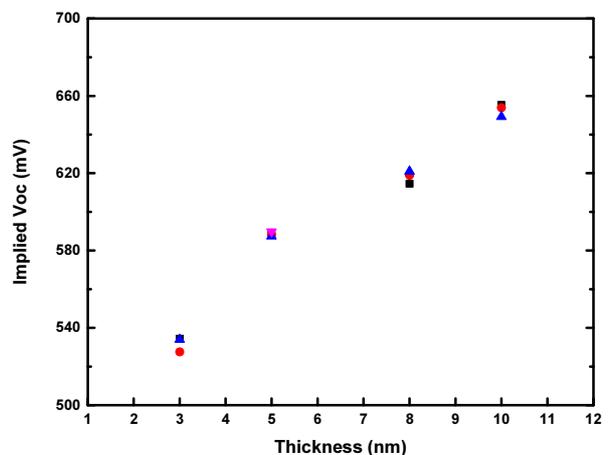


Fig. 3. Effects of Al₂O₃ thickness on V_{oc}

과와 관련 있을 것으로 예상된다. Al₂O₃ 내부의 negative fixed charge는 Si과 Al₂O₃ 표면에 형성된다고 많이 보고 되고있다. Si 표면에 Al₂O₃가 충분히 두껍게 증착 되지 않을 경우 표면에 존재하는 charge density가 낮아 field effect passivation 효과가 크지 않다고 생각된다. 따라서 적은 cycle 수로 얇게 증착이 될 경우 낮은 V_{oc}값을 갖는 것은 실리콘 표면에 negative charge density가 낮게 되어 minority carrier가 표면에서 재결합되는 속도가 상대적으로 높아서 낮은 패시베이션 특성이 나온 것으로 생각된다. 이후 ALD 조건 변화 실험은 모두 10 nm에서 진행하였다.

Fig. 4는 증착 온도를 20°C 간격으로 다르게 하였을 때 온도에 따른 implied V_{oc}의 경향을 보여준다. 온도가 증가할수록 V_{oc}도 증가하지만 220°C를 기점으로 하락하는 결과를 관찰하였다. 이미 보고된 내용으로는 Al₂O₃ 증착 후 일정 온도 이상에서는 재결합 속도에 대한 차이가 거의 없었으나²⁹⁾ 열처리공정 이후 기판 온도에 따라 패시베이션 특성 차이가 확연히 드러나는 것으로 나왔다. 우리 연구는 이와는 다른 결과로 열처리 공정 전에 220°C에서 implied V_{oc} 값이 가장 높게 나온 것을 확인 하였다. 다음으

로 ALD의 공정 cycle 수를 동일하게 하였을 때 TMA와 H₂O의 펄스 타임에 따른 막 특성을 확인하였다. Elipsometry를 이용하여 각 증착 조건 별 두께를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 평균 두께는 차이를 보이지 않았으나 H₂O보다 TMA의 펄스 타임이 웨이퍼 내의 두께 균일도에 영향을 보이는 것으로 확인하였다.

Fig. 6은 공정 온도 220°C, Al₂O₃ 10 nm로 증착 시 TMA 펄스 타임을 0.5 초로 하였을 때 H₂O 펄스 타임에 따른 implied V_{oc} 결과를 보여준다. 0.1 초 이후부터 V_{oc}의 급격한 증가를 보이나 일정 펄스 타임의 증가가 V_{oc}에는 영향이 없음을 확인할 수 있다. 기존에 발표된 내용에도 ALD는 원자층으로 증착이 되기 때문에 펄스 타임이 증가하여도 1 cycle당 성장하는 막의 성장속도가 동일할 뿐만 아니라 특성 또한 차이가 없는 것으로 확인되었다. 다만 0.1초에서 감소를 보이는 원인에 대해서는 펄스 타임이 충분하지 않을 경우 Al₂O₃ 형성 시 산소 소스의 부족으로 균질한 막이 형성 되지 않았기 때문에 특성이 나오지 않은 것으로 보인다.

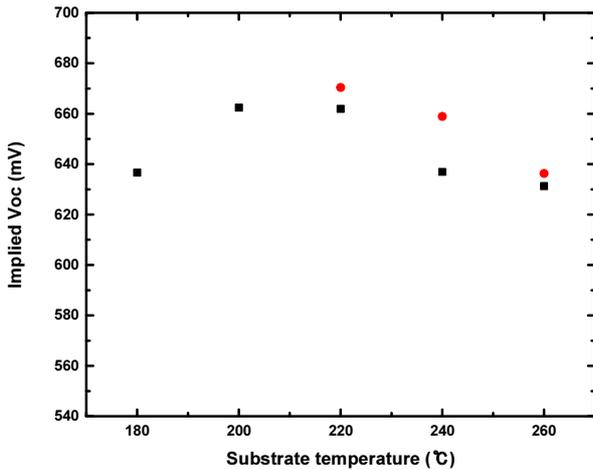


Fig. 4. Substrate temperature of atomic layer deposition (ALD)

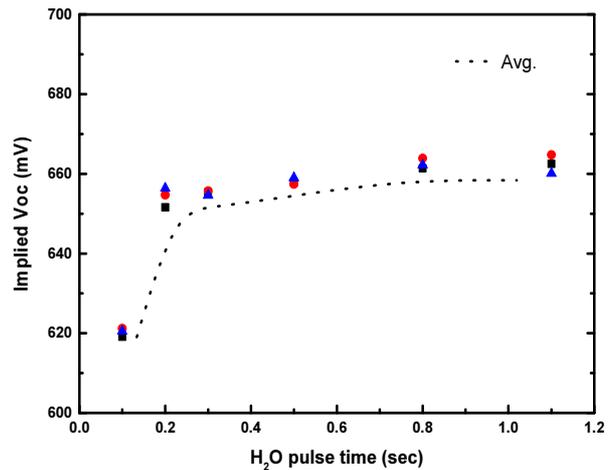


Fig. 6. Effects of pulse time on V_{oc}

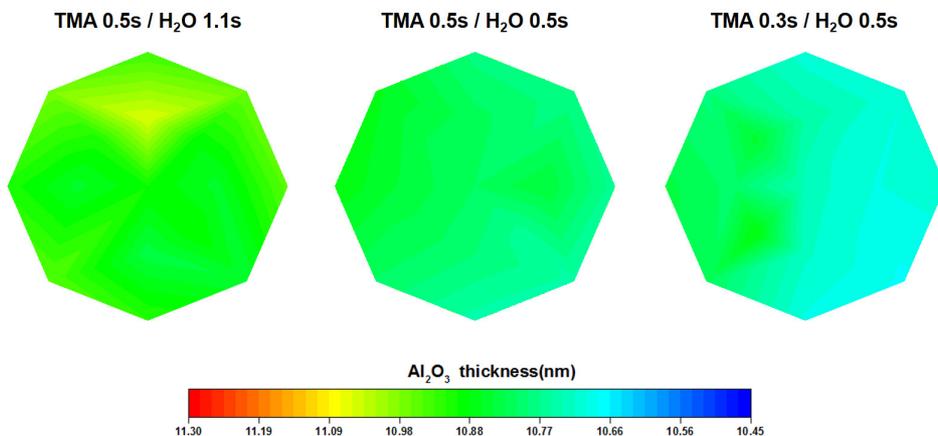


Fig. 5. Effects of pulse time on thickness. Films were deposited at 220°C (Elipsometry)

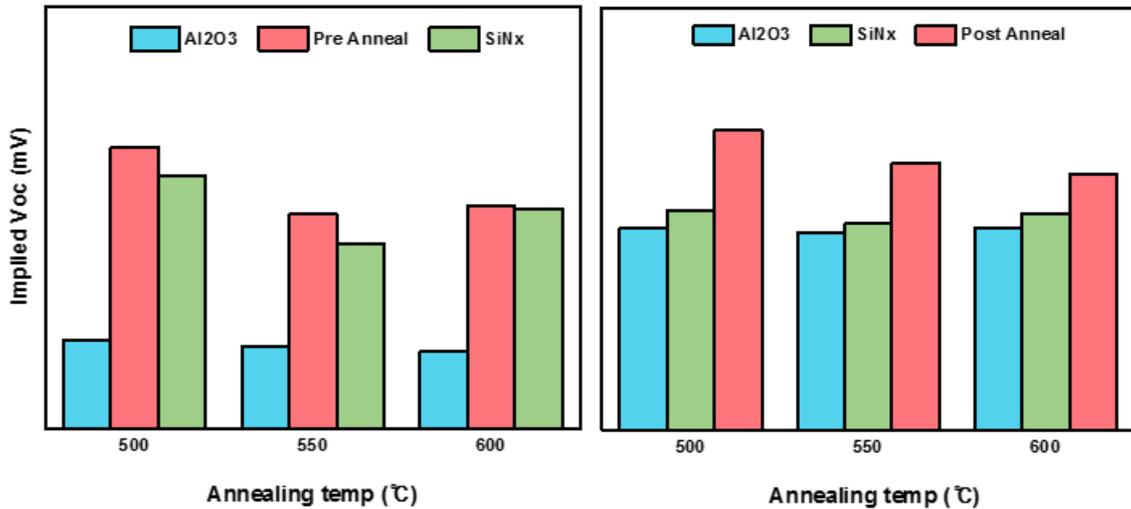


Fig. 7. (a) pre annealing process on different annealing temperature (b) post annealing process on different annealing temperature (QSSPC)

3.2 Al₂O₃ 박막의 열처리 및 capping layer (SiNx) 유무에 따른 패시베이션 특성 변화

Al₂O₃ 증착 후 열처리공정을 하게 될 경우 Q_f 가 증가하게 되며 D_{it} 가 감소하게 되어 패시베이션의 특성이 좋아진다고 알려져 있다. Fig. 7은 capping layer 유무에 따른 패시베이션 특성 결과를 보여준다. Al₂O₃ 증착 후 capping layer 없이 열처리를 하게 될 경우 SiNx 증착 후에 값이 하락하지만 capping layer 증착 후 열처리를 할 경우 값이 더 높은 값을 얻는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 capping layer인 SiNx를 증착 후 열처리를 하게 될 경우 열처리 과정 중 defect sites를 패시베이션 해줄 수 있는 충분한 수소 공급이 가능하다는 것으로 해석할 수 있다. 반면에 (b)의 결과를 보면 온도가 증가함에 따라 implied V_{oc} 값이 하락하는 경향을 보인다. 열처리 온도의 증가로 수소가 표면 밖으로 out-diffusion 된다는 가능성도 있지만 수소의 검출이 매우 힘들다는 것과 그 양이 적다는 보고가 있다¹¹⁾. 또한 SiNx는 Si-H와 N-H 결합이 존재하며 수소의 탈착과 움직임은 온도에 의존하게 된다¹¹⁾. R (NH₃/SiH₄) 값에 따라서도 열처리 온도에 따른 수소화 경향이 달라진다는 보고가 있다¹¹⁾.

따라서 Al₂O₃와 SiNx 각각에 대해서 열처리 온도를 다르게 하여 FTIR을 이용하여 결합에너지를 측정해 볼 계획이며 수소의 함량을 다르게 하여 패시베이션 특성에 대해 파악할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

4. 결론

ALD를 이용한 결정질 실리콘 태양전지의 패시베이션 막 특성을 확인하기 위해서 두께, 온도, 펄스타임을 조절하여 개방전압을 측정하였다. 두께증가에 따라 특성이 증가하였으며 특정 온도를 기준으로 개방전압이 변하였다. 펄스타임이 미치는 영

향은 거의 없었으며 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. SiNx를 증착하여 적층구조를 형성하였을 때 열처리 온도가 500°C 일 때 높은 값을 보였다. Capping layer 증착 전보다 증착 후에 열처리를 진행하였을 경우 수소의 공급으로 패시베이션의 특성이 더 우수한 것으로 보인다. Al₂O₃와 SiNx 각각을 열처리 하여 결합 에너지를 비교해 본다면 패시베이션 특성 파악에 대한 이해를 기대할 수 있다.

후 기

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No.20153010012100).

References

- Chen, Y., "Independent Al₂O₃/SiNx:H and SiO₂/SiN x:H Passivation of p+ and n+ Silicon Surfaces for High-Performance Interdigitated Back Contact Solar Cells." IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 7, No. 1, pp. 51-57, 2017.
- Dingemans, G., "Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells." J. of VSTA, Vol. 30, No. 4, pp. 040802, 2012.
- Von Gastow, G., "Analysis of the atomic layer deposited Al₂O₃ field-effect passivation in black silicon." Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 142, pp. 29-33, 2015.
- Feldmann, F., "Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics." Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 120, pp. 270-274, 2014.

5. Cornagliotti, E., "Large-area n-type PERT solar cells featuring rear p+ emitter passivated by ALD Al₂O₃" IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 5, No. 5, pp. 1366-1372, 2015.
6. Davidsen, R. S., "Black silicon laser-doped selective emitter solar cell with 18.1% efficiency." Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 144, pp. 740-747, 2016.
7. Battaglia, C., "High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives." Energy & Environmental Science, Vol. 9, No. 5, pp. 1552-1576, 2016.
8. Dingemans, G., "Stability of Al₂O₃ and Al₂O₃/a-SiN_x:H stacks for surface passivation of crystalline silicon." J.of AP Vol. 106, No. 11, pp 114907, 2009.
9. Dingemans, G., "Influence of the deposition temperature on the c-Si surface passivation by Al₂O₃ films synthesized by ALD and PECVD." Electrochemical and Solid-state letters Vol. 13, No. 3, pp. H76-H79, 2010.
10. Richter, A., "Aluminum oxide for the surface passivation of high efficiency silicon solar cells: Technology and advanced characterization", Fraunhofer Verl, 2015.
11. Lelièvre, J. F., "Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H for efficient surface and bulk passivation of silicon." Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 93, No. 8, pp. 1281-1289, 2009.