

결정질 실리콘 태양전지를 위한 PA-ALD Al_2O_3 막의 패시베이션 효과 향상 연구

송세영¹, 강민구², 송희은^{2,a}, 장호식^{1,a}

¹ 충남대학교 녹색에너지기술전문대학원 녹색에너지기술학과

² 한국에너지기술연구원 태양에너지연구단

Improvement on the Passivation Effect of Al_2O_3 Layer Deposited by PA-ALD in Crystalline Silicon Solar Cells

Se Young Song¹, Min Gu Kang², Hee-eun Song^{2,a}, and Hyo Sik Chang^{1,a}

¹ Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

² Solar Energy Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received September 16, 2013; Revised September 22, 2013; Accepted September 24, 2013)

Abstract: Aluminum oxide(Al_2O_3) film deposited by atomic layer deposition (ALD) is known to supply excellent surface passivation properties on crystalline Si surfaces. Since Al_2O_3 has fixed negative charge, it forms effective surface passivation by field effect passivation on the rear side in p-type silicon solar cell. However, Al_2O_3 layer formed by ALD process needs very long process time, which is not applicable in mass production of silicon solar cells. In this paper, plasma-assisted ALD(PA-ALD) was applied to form Al_2O_3 to reduce the process time. Al_2O_3 synthesized by ALD on c-Si (100) wafers contains a very thin interfacial SiO_2 layer, which was confirmed by FTIR and TEM. To improve passivation quality of Al_2O_3 layer, the deposition temperature was changed in range of 150~350°C, then the annealing temperature and time were varied. As a result, the silicon wafer with aluminum oxide film formed in 250°C, 400°C and 10 min for the deposition temperature, the annealing temperature and time, respectively, showed the best lifetime of 1.6ms. We also observed blistering with nanometer size during firing of Al_2O_3 deposited on p-type silicon.

Keywords: Al_2O_3 (Aluminum oxide), PA-ALD (Plasma assisted atomic layer deposition), Passivation, Crystalline silicon solar cell, Blistering

1. 서 론

현재 결정질 실리콘 태양전지에서는 표면에 존재하는 결함 (dangling bond)을 제거하기 위하여 일반적으로 패시베이션 역할을 수행하는 실리콘 질화막 (SiN_x)과 실리콘 산화막 (SiO_2)을 사용하고 있다. p형의 결정질 실리콘 태양전지의 후면에 패시베이션 막으로 fixed positive charge를 가진 SiN_x 을 사용하면

a. Co-corresponding authors; hschang@cnu.ac.kr, hsong@kier.re.kr

Copyright ©2013 KIEEME. 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.

입사된 빛 에너지에 의해 생성된 소수 캐리어인 전자의 재결합률을 상승시킨다. 이로 인해 누설 전류가 발생하게 되고 field effective 패시베이션 효과를 저하시켜 태양전지의 전기적 특성이 감소한다 [1]. 이러한 전기적 특성의 감소는 태양전지의 변환 효율을 하락시킨다. 반면 알루미늄 산화막 (Al_2O_3)은 fixed negative charge의 성질을 가지므로 p형 태양전지 후면에서 재결합되는 소수 캐리어인 전자를 밀어내고 다수 캐리어인 전공의 수집 확률을 상승시킴으로써 태양 전지의 전기적 특성을 향상시킨다 [2]. 이러한 패시베이션 특성의 변화는 Al_2O_3 과 결정질 실리콘 사이에 존재하는 SiO_2 의 영향이라고 추측하고 있으며, SiO_2 의 의존성을 찾기 위한 다양한 연구가 진행 중이다 [3,4].

반도체 디스플레이 산업에서는 ALD (atomic layer deposition)를 이용하여 Al_2O_3 을 증착한다. 기존의 상용화된 ALD의 경우 용이한 막 두께 조절과 균일한 증착으로 우수한 화학적 패시베이션 효과를 얻을 수 있다. 하지만 태양전지에 적용할 경우 낮은 증착률로 인한 양산화의 어려움을 가지고 있다. 이와 같은 문제를 극복하고자 본 연구에서는 PA-ALD (plasma assisted atomic layer deposition)를 사용해 Al_2O_3 을 증착했다. PA-ALD는 기존의 ALD와는 다르게 플라즈마를 사용하여 증착하는 방식으로서 활성화된 반응물은 보다 빠른 증착 속도를 가진다 [5]. 현재는 결정질 실리콘 태양전지에서 PA-ALD를 이용한 Al_2O_3 의 연구가 상대적으로 부족하며 더 나은 패시베이션 효과를 얻기 위한 노력이 필요하다.

본 논문에서는 PA-ALD를 이용한 Al_2O_3 의 패시베이션 효과를 향상시키기 위해서 공정 온도, 열처리 온도 및 시간의 변화에 따른 유효 반송자 수명 (effective carrier lifetime)을 측정하여 결정질 실리콘 태양전지 적용을 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 두께 600~700 μm , 비저항 3~7 $\Omega \cdot cm$, 6인치 p-type 실리콘 기판 위에 PA-ALD를 이용하여 Al_2O_3 을 증착하였다. 증착 과정은 TMA (trimethylaluminum)를 주입한 후 purging을 진행하였다. 그 후 1,000 sccm의 산소 (O_2)를 주입하였고, RF power 200 W에서 O_2 플라즈마를 유지하였다. 이 과정을 1 cycle로 하여 공정을 반복적으로 진행하였고, 공정 완료 후 잔류 가스를 제

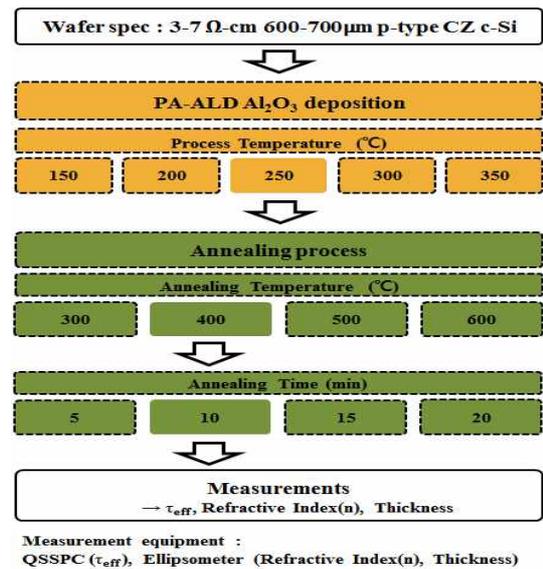


Fig. 1. Fabrication procedure for crystalline silicon solar cells.

거하였다. 그 후 FTIR (fourier transform infrared spectroscopy)와 TEM (transmission electron microscope)을 이용하여 Al_2O_3 막의 결합 구조와 SiO_2 의 물리적 두께를 확인하였다.

공정 조건을 확립하기 위해서 PA-ALD의 공정 온도를 150~350 $^{\circ}C$ 까지 각각 50 $^{\circ}C$ 씩 변화시켜 5가지 온도 조건에서 Al_2O_3 을 증착하여 유효 반송자 수명을 측정하였고, 확산로를 사용해 열처리하였다.

열처리 조건에 대한 차이를 보기 위해서 Al_2O_3 의 공정 온도를 250 $^{\circ}C$ 로 고정하였다. 열처리 온도를 300~600 $^{\circ}C$ 사이에서 100 $^{\circ}C$ 씩 가변하여 15분간 수행하였고, 열처리 온도를 400 $^{\circ}C$ 로 고정한 후 열처리 시간을 5, 10, 15, 20분으로 가변하여 실험을 진행하였다. 각각의 열처리 공정 조건은 Al_2O_3 막의 유효 반송자 수명 측정을 통해 패시베이션 특성을 확인하였다. 각각의 유효 반송자 수명은 실리콘 기판 위에 Al_2O_3 을 양면으로 증착하여 측정하였다. 이후 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 880 $^{\circ}C$ 온도에서 Al_2O_3 막내의 blistering의 영향을 확인하였다.

각 공정에 따른 막 두께와 굴절률의 측정을 위해 J.A. Woollam Co., Inc.의 V-VASE 엘립소미터를 사용하였고, Sinton instruments의 WCT-120의 QSS 모드 (<300 μs)와 transient 모드 (>300 μs)를 사용하여 유효 반송자 수명을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PA-ALD를 이용하여 공정 온도 (150°C ~ 350°C)를 변화시켜 증착한 후 Al₂O₃ 막의 두께에 따른 증착률과 굴절률 (n)을 측정된 값이다. 증착률은 실리콘 기판 위에 Al₂O₃을 증착한 후 공정 온도 가변에 따른 막 두께를 측정하여 나타낸 것이다. 공정 온도가 150°C에서 350°C로 증가하는 동안 Al₂O₃ 막의 증착률이 감소함을 알 수 있다. 이는 문헌에서 볼 수 있듯이 TMA 소스가 상온에서는 증기상태이며 반응성이 매우 좋기 때문에 기판온도가 높아질수록 스스로 분해되어 흡착 가능한 TMA 소스가 줄어들게 된다. Al₂O₃ 막을 증착할 때 TMA 소스는 최초 기판 위에 존재하는 수산기 (hydroxyl group)와 반응을 하여 성장하기 때문에 실리콘 표면에 존재하는 수산기의 결합이 공정 온도의 증가로 인해 끊어짐으로써 막의 증착률이 감소한 것으로 여겨진다 [5-7]. 본 연구에서 사용한 PA-ALD의 경우 기존의 ALD를 이용한 Al₂O₃ 막의 증착률에 비해 상대적으로 높아진 1.75~2.34 Å/cycle의 증착률을 보였다 [5]. Al₂O₃ 막의 굴절률은 1.65~1.66의 값을 가지며 공정 온도 변화에 따라 거의 영향을 받지 않는 것으로 여겨진다.

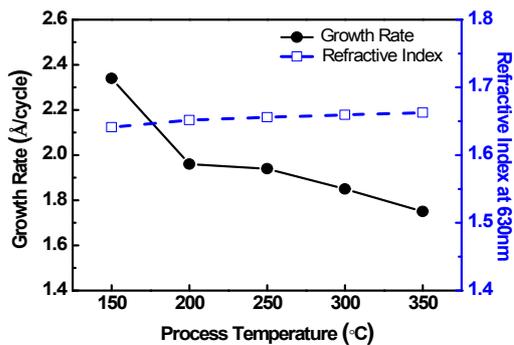


Fig. 2. Growth per cycle and refractive index for Al₂O₃ as a function of process temperature.

그림 3은 PA-ALD를 이용하여 증착한 Al₂O₃막의 FTIR 측정을 통한 흡광률 스펙트럼을 나타낸다. 각각의 peak는 기존의 ALD와 유사한 결과를 보이며 측정된 주요 stretching 모드는 1,060 cm⁻¹ 영역의 Si-O 결합을 보인다. Si-O의 결합은 실리콘 기판과 Al₂O₃ 계면에서 SiO₂의 생성을 예측하게 한다 [4]. 이를 확인하기 위해 TEM을 이용하여 SiO₂의 실질적

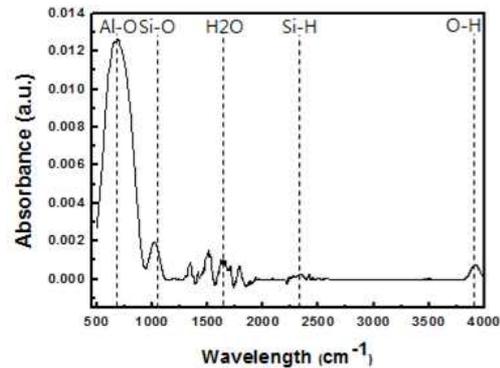


Fig. 3. FT-IR absorbance spectra of Al₂O₃ film deposited on c-Si. The spectrum was obtained after post-deposition annealing.

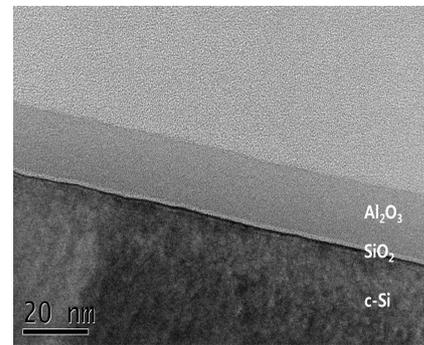


Fig. 4. TEM image of c-Si wafer deposited with Al₂O₃ film.

위치 확인과 물리적 두께를 측정해 보았다.

그림 4의 TEM 이미지는 Al₂O₃/SiO₂/c-Si 구조를 나타낸다. TEM 영상을 통해 Al₂O₃/c-Si 계면에서 SiO₂가 생성됨을 확인할 수 있다. 계면에서의 SiO₂는 화학적 패시베이션 효과에 긍정적인 영향을 줄 수 있는 요인이다 [8]. 엘립소미터를 이용하여 측정된 광학적 두께는 약 20 nm 이었고, TEM을 이용한 Al₂O₃와 SiO₂의 물리적 두께는 각각 17.6 nm, 1.5 nm의 측정 결과를 나타냈다.

그림 5와 그림 6은 공정 온도를 가변하면서 PA-ALD를 이용하여 Al₂O₃ 막을 증착하고, 열처리 전과 후의 유효 반송자 수명을 측정된 결과를 나타낸다. 최초의 열처리 과정은 문헌의 내용을 토대로 적용하였다 [9]. Al₂O₃의 공정 온도가 150°C일 때 5 μs의 가장 낮은 유효 반송자 수명을 나타냈고, 공정은

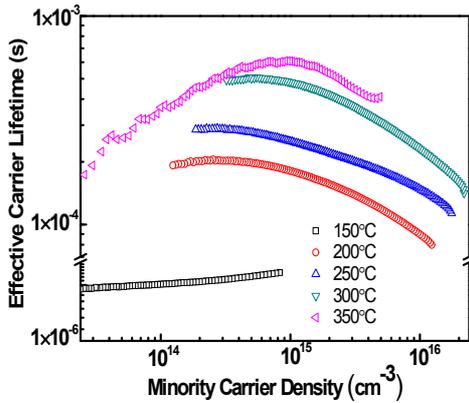


Fig. 5. Effect of process temperature on effective carrier lifetime of Al₂O₃-deposited silicon wafers before annealing.

도가 높아짐에 따라서 유효 반송자 수명이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 유효 반송자 수명 (τ_{eff})은 표면 재결합 속도 (S_{eff})와 bulk 반송자 수명 (τ_{bulk})에 의해 영향을 받는다.

$$S_{eff} = \frac{W}{2} \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_{bulk}} \right) \quad (1)$$

식 (1)에서 W 는 시료의 두께를 의미하며 측정된 모든 시료가 충분히 높은 bulk 반송자 수명의 값을 가진다고 가정하면 유효 반송자 수명이 높을수록 표면 재결합 속도가 작아짐을 알 수 있다[10]. 그러므로 PA-ALD를 이용하여 Al₂O₃ 막을 제작할 경우 250°C의 공정 온도에서 가장 낮은 표면 재결합 속도인 24 cm/s를 갖았고, PA-ALD의 공정 온도로 가장 적합하다고 여겨진다. 또한, 높은 소수 반송자 밀도 ($>5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)에서는 유효 반송자 수명이 감소한다. 이는 결정질 실리콘 벌크의 Auger 재결합에 의한 원인으로 보고된 바 있다 [11]. 400°C에서 후속 열처리 과정을 진행했을 때 공정 온도 변화에 관계없이 유효 반송자 수명이 상당히 증가하는 것을 확인할 수 있었다 (그림 5와 6).

이는 열처리 과정을 거친 Al₂O₃ 막의 fixed negative charge가 증가하고, 계면에서의 결함 밀도 (interface defect density)가 적어지는 특성으로 인해 [12,13], field effective 패시베이션과 화학적 패시베이션 효과가 상승한 것으로 여겨진다. PA-ALD를 이용한

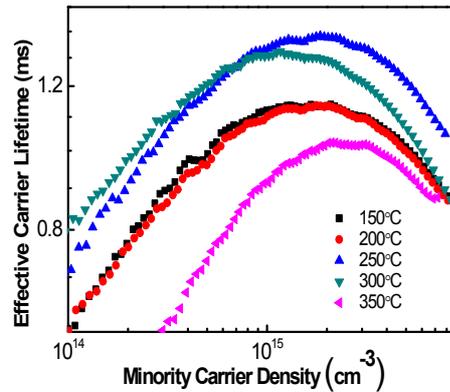


Fig. 6. Effect of process temperature on effective carrier lifetime of Al₂O₃-deposited silicon wafers after annealing at 400°C.

Al₂O₃을 p-type 후면 태양전지에 적용할 경우 열처리 공정이 필요함을 알 수 있었다.

위에 언급한 패시베이션 효과를 최적화하기 위해서 후속 열처리 온도와 시간을 변화시키면서 연구를 진행하였다.

그림 7은 실리콘 웨이퍼 위에 Al₂O₃ 증착 시 가장 좋은 유효 반송자 수명을 보인 250°C로 공정 온도를 고정하고 열처리 온도 범위를 300°C ~ 600°C로 가변하면서 유효 반송자 수명을 나타낸 것이다. 소수 반송자 밀도가 $(1 \sim 3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 일 경우 열처리 온도가 400°C에서 가장 좋은 유효 반송자 수명을 보였고 400°C 이상 온도를 증가할수록 유효 반송자 수명이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 수소(H)가 Al₂O₃/c-Si 계면에 존재하는 결함을 제거하며 향상된 패시베이션 효과를 제공하는데 [14], Al₂O₃막 내에 포함되어 있는 수소는 400°C의 열처리 공정 동안 활성화가 되며 Al₂O₃/c-Si 계면으로 확산을 통해 패시베이션 효과가 향상된다는 문헌의 연구 결과와 일치한다 [13].

B. Kifle와 G. Dingemans의 연구에 따르면 400°C 이상의 열처리 온도에서 공정을 진행하면 수소의 결합력이 낮아지므로 Al₂O₃/Si 계면에서의 탈착에 의한 방출이 급격히 증가한다고 보고한 바 있다 [15,16]. 이러한 열처리 동안의 수소방출은 패시베이션 효과를 감소시키고, 유효 반송자 수명이 감소하게 되는 원인으로 여겨진다.

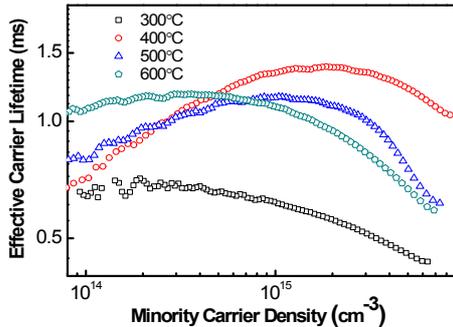


Fig. 7. Effect of annealing temperature on effective carrier lifetime of Al_2O_3 -deposited silicon wafers (annealing time: 15 min).

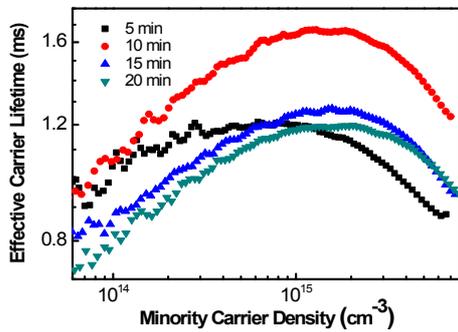


Fig. 8. Effect of annealing time on effective carrier lifetime of Al_2O_3 -deposited silicon wafers (annealing temperature: 400°C).

그림 8은 공정 온도를 250°C 로 고정하여 증착한 후 400°C 에서의 열처리 시간 가변에 따른 유효 반송자 수명의 변화를 보여준다. 열처리 시간을 10분 동안 진행하여 1.6 ms의 가장 높은 유효 반송자 수명을 나타내었고 10분 이상의 열처리 시간에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 비정질 상태의 Al_2O_3 막이 결정화되는 가장 적합한 시간이라 여겨진다. 10분 이상의 열처리 시간에서는 앞서 언급한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{c-Si}$ 계면에서의 SiO_2 의 구조적 변화로 유효반송자 수명이 오히려 감소하는 것으로 보인다 [3]. 이는 패시베이션 효과를 하락하는 요인으로 여겨진다.

그림 9는 고온의 열처리 과정을 거친 후의 Al_2O_3 막 표면의 SEM 이미지이다. 보편화된 태양전지의 제작 과정에서 전극을 형성하기 위해서 불가피하게 고온의 소성 과정을 거치게 된다.

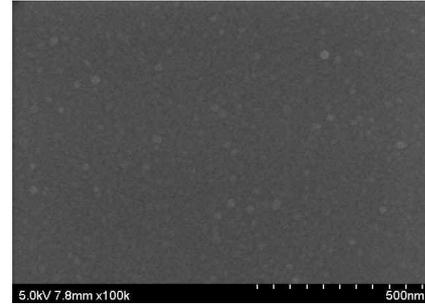


Fig. 9. SEM image showing a Al_2O_3 film on c-Si after firing (peak temperature 880°C).

이러한 과정에서 계면에서의 수소 (H)가 탈착하여 기포 (blistering)를 발생시키며 Al_2O_3 막의 패시베이션 효과를 감소시키는 원인이 된다 [17]. 본 연구에서도 고온의 열처리 과정에 의한 수소 방출에 의해 Al_2O_3 표면에 blistering이 확인되었다 (그림 9). 기존의 ALD 방식으로 Al_2O_3 를 증착한 후 생성된 blistering의 직경 및 높이는 대략 수십 μm 의 크기로 보고되었다 [18]. 하지만 본 연구에서 PA-ALD를 이용하여 증착한 Al_2O_3 막은 고온의 열처리 후에 수 nm ~ 수십 nm의 매우 작은 크기의 blistering을 나타냈다. 이는 태양전지를 제작할 경우 고온의 소성 과정에서 나타나는 Al_2O_3 막의 단점을 PA-ALD 방식으로 보완할 수 있다는 가능성을 제시한다. Al_2O_3 증착 시 ALD와 PA-ALD 방식 차이가 실리콘 태양전지에 미치는 영향에 대해서는 추후에 연구를 진행될 예정이다.

4. 결론

본 논문에서 결정질 실리콘 태양전지에 활용하고자 PA-ALD를 이용한 Al_2O_3 에 대해서 연구했다. PA-ALD를 이용한 Al_2O_3 막의 구조를 확인하기 위해 FTIR과 TEM을 측정하여 Al_2O_3 와 c-Si 계면 사이에서의 SiO_2 의 생성을 확인하였다. 그 후 Al_2O_3 막의 공정 조건을 확립하기 위해 PA-ALD의 공정 온도, 후속 열처리 온도 및 시간에 따른 결정질 실리콘 기판의 유효 반송자 수명의 변화에 대해 알아보았다. PA-ALD의 공정 온도를 가변하여 증착하였을 때 350°C 에서 가장 높은 유효 반송자 수명, 0.5 ms을 얻었다. 막 증착 후 후속

열처리를 하면 유효 반송자 수명은 250℃의 공정 온도에서 가장 높은 값인 1.4 ms을 보였다. 이때의 증착률은 1.9~2.0 Å/cycle로 기존 ALD에 비해 높은 증착률을 나타냈다. 이는 기존의 ALD를 양산 공정에 적용 시 문제시 되던 긴 공정 시간을 PA-ALD 방식을 통해 해결할 수 있다는 가능성을 제시한다. 또한 막 두께는 공정 온도를 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 위와 같은 결과로 공정 온도를 250℃로 고정하고 열처리 온도와 시간을 가변하였을 때 400℃, 10분에서 1.6 ms의 유효 반송자 수명을 얻었다. 또한 결정질 실리콘 태양전지는 고온의 소성 과정을 거치므로 고온의 열처리 공정이 Al₂O₃ 막에 미치는 영향에 대해서도 연구하였다. 기존 ALD를 이용한 증착 시 Al₂O₃ 막에 발생하는 blistering의 크기에 비해 PA-ALD를 이용해 증착된 막에서 작은 크기의 blistering을 확인하였다.

본 연구는 결정질 실리콘 태양전지에 Al₂O₃ 막을 적용할 때 저해 요인인 기존 ALD 방식의 공정 시간을 단축하고 온도를 낮춤으로써 Al₂O₃을 적용한 태양전지의 고효율화에 기여할 수 있을 것으로 여겨진다. 다음 연구에서는 이러한 조건을 적용하여 태양전지의 후면 패시베이션 막으로 Al₂O₃을 적용한 후 태양전지의 전기적 특성의 변화를 알아보고자 한다.

REFERENCES

- [1] S. Dauwe, L. Mittelstadt, A. Metz, and R. Hezel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **10**, 271 (2002).
- [2] B. Hoex, S. B. Heil, E. Langereis, M. C. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 042112 (2006).
- [3] V. Naumann, M. Otto, R. B. Whrspohn, M. Werner, and C. Hagendorf, *Proc. 2nd Int. Conf. Crystalline Silicon Photovolt. Silicon PV*, **27**, 312 (2012).
- [4] H. Goverde, B. Vermang, A. Morato, J. Horzel, G. Meneghesso, and J. Poortmans, *Proc. 2nd Int. Conf. Crystalline Silicon Photovolt. Silicon PV*, **27**, 355 (2012).
- [5] J. L. Van Hemmen, S. B. S. Heil, J. H. Kootwijk, F. Roozeboom, C. J. Hodson, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 165 (2007).
- [6] S. J. Yun, J. W. Lim, and J. H. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, C13 (2004).
- [7] J. W. Lim and S. J. Yun, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, F45 (2004).
- [8] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 093715 (2011).
- [9] G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 152106 (2010).
- [10] J. J. Park, M. S. Jeong, J. K. Kim, H. D. Lee, M. G. Kang, and H. E. Song, *J. KIEEME*, **26**, 73 (2013).
- [11] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.*, **104**, 044903 (2008).
- [12] P. Saint-Cast, D. Kania, M. Hofmann, J. Benick, J. Rentsch, and R. Preu, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 151502 (2009).
- [13] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.*, **104**, 113107 (2008).
- [14] S. M. Gorge, *Chem. Rev.*, **110**, 111 (2010).
- [15] B. Kafle, S. Kuehnhold, W. Beyer, S. Lindekugel, P. Saint-Cast, M. Hofmann, and J. Rentsch, *in 27th EUPVSEC and Exhibition* (2012).
- [16] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 114907 (2009).
- [17] T. Ludera, T. Lauermaun, A. Zuschlag, G. Hahn, and B. Terheiden, *Proc. 2nd Int. Conf. Crystalline Silicon Photovolt. Silicon PV*, **27**, 426 (2012).
- [18] B. Vermang, H. Goverde, A. Uruena, A. Lorenz, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **101**, 204 (2012).