

오존 산화에 의해 형성된 터널 실리콘 산화막의 표면 패시베이션

백종훈, 조영준, 장호식^a

충남대학교 에너지과학기술대학원

Surface Passivation of Tunnel Silicon Oxide Grown by Ozone Oxidation

Jong Hoon Baek, Young Joon Cho, and Hyo Sik Chang^a

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

(Received March 5, 2018; Revised March 27, 2018; Accepted April 13, 2018)

Abstract: In order to achieve a high efficiency for the silicon solar cell, a passivation characteristic that minimizes the electrical loss at a silicon interface is required. In this paper, we evaluated the applicability of the oxide film formed by ozone for the tunnel silicon oxide film. To this end, we fabricated the silicon oxide film by changing the condition of ozone oxidation and compared the characteristics with the oxide film formed by the existing nitric acid solution. The ozone oxidation was formed in the temperature range of 300~500°C at an ozone concentration of 17.5 wt%, and the passivation characteristics were compared. Compared to the silicon oxide film formed by nitric acid oxidation, implied open circuit voltage (iV_{oc}) was improved by ~20 mV in the ozone oxidation and the ozone oxidation after the nitric acid pretreatment was improved by ~30 mV.

Keywords: Silicon oxide, Ozone oxidation, Passivation, TOPCon

1. 서론

고효율 실리콘 태양전지를 제작하기 위해서는 빛으로부터 생성된 캐리어의 전기적 손실과 광학적 손실을 줄이는 것이 필요하다. Si 계면 상태에 따라 계면에서의 광 생성 캐리어가 전자-정공 쌍으로 재조합 센터로 작용하여 캐리어의 전기적 손실을 야기할 수 있다. 이를 방지하는 Si 계면의 패시베이션은 결정질 Si 태양전지의 에너지 변환 효율을 높이는 데 중요한 요소로서 작용한다 [1-3].

계면에서의 손실을 줄이기 위한 패시베이션에는 화학적 패시베이션과 전계 효과 패시베이션이 있다 [4-7]. 화학적 패시베이션은 실리콘의 dangling bond의 결합

을 제거하여 캐리어의 재결합 손실을 방지하는 것을 말한다. 일반적으로 상업용 결정질 Si 태양전지의 전면에는 수소분위기의 열처리(forming gas annealing)를 통한 실리콘 질화막(a-SiNx:H)과 비정질 수소화 실리콘 산화막(a-SiOx:H)의 증착에 의해 패시베이션된다. 이들 방법은 수소와의 반응으로부터 생성된 Si-H 결합의 형성에 의해 Si 표면의 dangling bond의 결합 상태를 제거함으로써 Si 표면을 패시베이션한다 [4,5]. 전계효과 패시베이션은 실리콘과 절연층의 계면에서 유도된 전하의 전계효과를 이용한다. 전계효과는 계면에서 positive charge 혹은 negative charge로 대전되어 전자나 정공의 반발로 계면에 접근하지 못하게 되는 현상으로, 이를 통해 전자와 정공의 재결합을 방지할 수 있다. 일반적으로 p-type 실리콘 태양전지에서는 전면에 positive charge 구조를 갖는 SiNx막을 증착시키고 n-type 실리콘 태양전지에는 전면에 negative charge 구조를 갖는 AlOx를 통해 캐리어의 흐름을 촉진시키거나 방지시켜 태양전지의 성능을 향상시킨다 [6,7].

a. Corresponding author; hchang@cnu.ac.kr

Copyright ©2018 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.

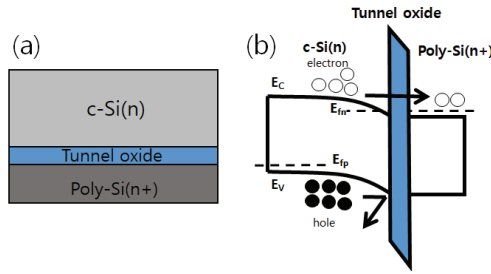


Fig. 1. (a) TOPCon structure image and (b) the energy band diagram.

고효율 실리콘 태양전지 중 하나인 TOPCon (tunnel oxide passivated contact) cell에서는 2 nm 이하의 얇은 실리콘 산화막이 적용된다 [8]. 실리콘 산화막은 계면의 dangling bond를 감소시켜 표면을 패시베이션시키고, 매우 얇은 두께는 tunneling을 가능하게 하여 mass가 작은 전자는 산화막을 통과시키고 mass가 큰 정공의 흐름은 방해하는 캐리어 선택적 수집할 수 있다. 그림 1은 TOPCon 구조와 energy band diagram의 간단한 모식도를 보여 준다. Fraunhofer ISE에서는 질산용액을 이용한 산화공정으로 2 nm 이하의 실리콘 산화막을 성장시켜 TOPCon 구조를 제작하여 25.7%의 효율과 725 mV의 iV_{oc} (open circuit voltage)를 얻었다 [9]. 본 논문에서는 오존을 사용하여 300~500°C 온도로 가변하여 오존 산화를 진행하였고 오존 산화와 질산 전처리 오존 산화의 패시베이션 특성 분석을 통해 TOPCon 구조에서의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

실리콘 산화막을 성장시키기 위해 (100)방향의 polished wafer를 RCA cleaning을 진행하여 표면의 불순물을 제거한 후 5%의 불산용액에서 산화막을 제거하였다 [10]. 그 후 오존 산화는 17.5 wt%의 오존 농도를 가진 오존 분위기에서 압력 50 mTorr 하에서 진행했고, 공정온도는 300~500°C로 가변시켜 온도에 따른 성장된 산화막의 두께의 특성을 분석하였다. 기존 산화방법인 질산 산화와의 비교를 위해 질산 산화는 HNO₃ 70%의 용액 110°C에서 10분 동안 진행하였다. 성장된 모든 산화막은 forming gas (5% H₂ / 95% N₂)로 450°C에서 30분 동안 진행하였다.

성장시킨 산화막은 ellipsometry를 통해 두께를 측정하였고 QSSPC (quasi-steady-state photo-conductance)를 이용하여 minority carrier lifetime과 implied V_{oc} 를

측정하였다. 또한 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) spectra 분석을 통해 각각의 방법으로 성장시킨 실리콘 산화막의 suboxide 비율을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존 산화

그림 2는 산화 시간에 따른 실리콘 산화막의 두께를 보여준다. 질산 산화 방법과 300~500°C의 온도에서 진행한 오존 산화 방법을 통해 시간을 가변하며 실리콘 산화막을 성장시키고 ellipsometry를 통해 산화막의 두께를 확인하였다.

오존 산화 방법과 비교를 위한 질산 산화는 HNO₃ 70%, 110°C에서 웨이퍼와 용액이 반응한 5분부터 1.4 nm의 두께까지 형성된 후 더 이상 성장하지 않았다. 이는 실리콘 산화막이 일정 두께 이상이 되어 HNO₃와 실리콘 기판이 반응하지 않는 것으로 추정할 수 있다. 오존 산화의 300°C, 400°C, 500°C 산화에서도 60초 이상부터는 실리콘 산화막이 최종적으로 형성되어 더 이상 두께가 증가하지 않음을 확인할 수 있다. 성장시킨 산화막은 금속-절연체-반도체(MIS) 태양전지의 터널링을 위한 임계 산화물 두께와 비슷한 두께인 약 15 Å를 갖으며 이는 TOPCon cell 적용이 가능한 실리콘 산화막의 두께로서 조절 가능성을 확인할 수 있다 [11].

V_{oc} 는 패시베이션 특성을 비교하는 데 사용될 수 있는 인자 중 하나이다.

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (1)$$

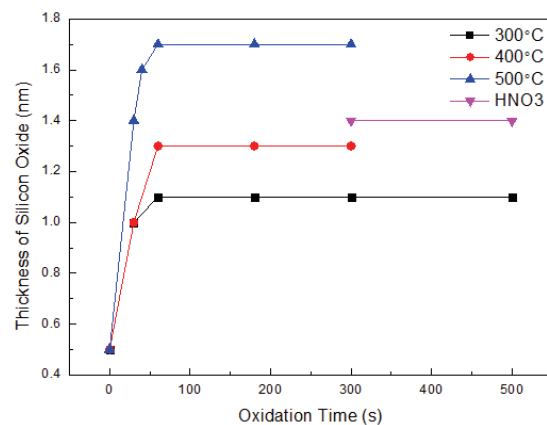


Fig. 2. Thickness of silicon oxide with oxidation time.

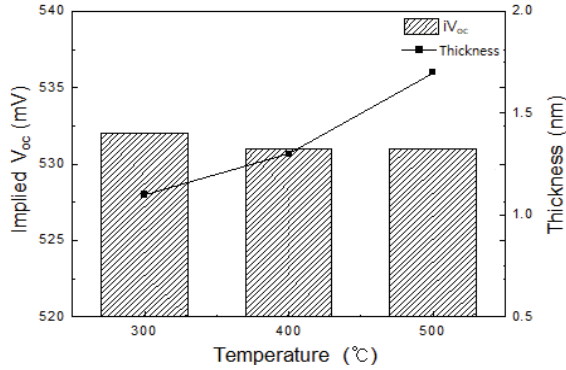


Fig. 3. iV_{oc} of silicon oxide by FGA after ozone oxidation.

포화전류 I_0 는 태양전지에서의 재결합에 의존한다. 따라서 V_{oc} 는 계면에서의 재결합 크기에 영향을 받게 되므로 패시베이션 특성을 비교할 수 있다.

그림 3은 오존 산화를 300°C, 400°C, 500°C의 각기 다른 온도에서 성장 후 forming gas annealing (FGA) 공정을 진행한 뒤 측정된 iV_{oc} 와 각 산화막의 두께를 보여 준다. 산화 온도에 따라 산화막 두께에는 차이가 있지만, 표면 패시베이션 상태에 따라 영향을 받는 iV_{oc} 의 차이는 거의 나지 않았다. 이는 오존 산화 시 얇은 두께에서는 두께에 따른 영향이 크지 않는 것을 보여준다.

3.2 오존 산화와 질산 전처리

표 1과 그림 4는 질산 용액을 사용하여 제작한 실리콘 산화막과 오존 산화로 형성시킨 산화막, 그리고 질산 전처리 후 오존 산화를 진행하여 형성시킨 산화막의 FGA 공정 후 minority carrier lifetime과 iV_{oc} 를 보여준다.

산화막 두께에 의한 영향을 최소화하기 위해 약 1.5 nm의 질산 산화에 의한 산화막과 비슷한 두께를 갖는 400°C에서의 오존 산화, 질산 전처리 400°C 오존 산화를 비교하였다.

실험 결과 질산 전처리 후 오존 산화를 진행하여 형성한 실리콘 산화막의 minority carrier lifetime과 iV_{oc} 가 가장 높은 수치를 보였다. 이는 계면 패시베이션 상태가 질산 전처리 후 오존 산화를 했을 때 가장 좋다는 것을 보여 준다. 이 데이터는 XPS spectra 분석결과인 그림 5와 그림 6에서 그 원인을 추정할 수 있다.

XPS는 $SiO_2/n-Si$ 계면의 화학 조성을 결정하는 데 이상적인 분석방법으로 산화막 형성이 계면 구조에 미치는 영향을 연구하기에 유용하다 [12]. 질산 산화, 오존 산화, 질산 전처리 후 오존 산화에 의한 계면 특성 분석을 위해 Si 2p 영역에서의 XPS spectra 분석을

Table 1. Characteristics of various oxidation method.

Oxidation	Minority carrier lifetime (μs)	iV_{oc} (mV)	Thickness (nm)
HNO ₃	21.07	514	1.5
O ₃	30.46	531	1.6
HNO ₃ +O ₃	39.06	541	1.6

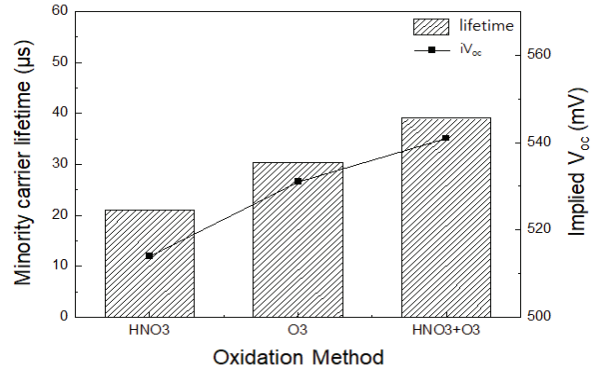


Fig. 4. Minority carrier lifetime and iV_{oc} of silicon oxide in various oxidation method.

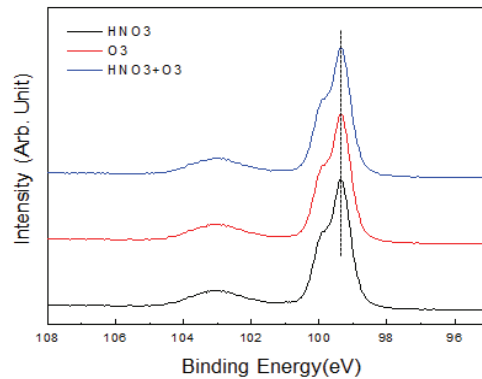


Fig. 5. XPS spectra of the $SiO_2/n-Si$ (100) structure in the Si 2p region: HNO₃, O₃, HNO₃+O₃.

하고, 이를 통해 계면 특성을 분석하였다.

XPS 분석을 통해 세 가지 다른 산화 방법으로 준비된 시료에 대한 $SiO_2/n-Si$ 계면에서의 suboxide 양과 비율에 차이가 존재하는 것을 확인했다.

Si-O bond의 Si^{4+} 와 Si-Si bond의 Si^{0+} 의 완전한 결합을 제외한 dangling bond를 갖는 suboxide인 Si_2O_3 , SiO, Si_2O 의 Si^{3+} , Si^{2+} , Si^{1+} 의 구성 비율을 비교했을 때 질산 산화 공정에서 가장 높은 비율의 suboxide를 가지고, 질산 전처리 오존 산화에서 가장 낮은 비율의 suboxide를 갖는다. 이로 인해 질산 전처리를 거친 오

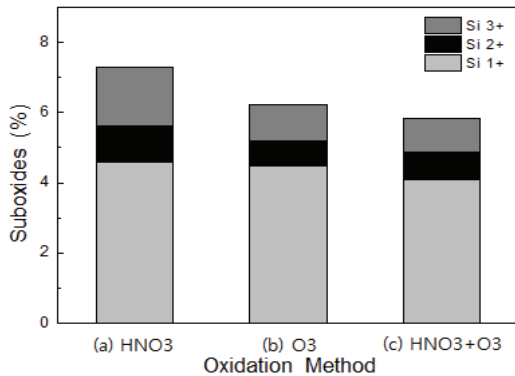


Fig. 6. Amount of suboxides for different oxidation techniques.

존 산화 시료에서 가장 높은 minority carrier lifetime 과 iV_{oc} 를 갖는 것과 일치하는 결과로 나타난다. 이는 질산 전처리 오존 산화에 의해 형성된 실리콘 산화막에서 결합되지 않은 bond인 dangling bond가 가장 적게 존재하여 캐리어의 재결합이 가장 적게 일어나게 된 것으로 보인다 [13,14].

4. 결론

실리콘 태양전지의 계면 패시베이션이 중요해짐에 따라 매우 얇은 실리콘 산화막이 갖는 터널링 효과를 활용한 TOPCon cell이나 heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) cell, triex cell과 같은 고효율 태양전지의 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

본 연구에서는 약 1.5 nm 수준의 얇은 실리콘 산화막을 오존을 사용한 오존 산화 방법으로 구현하여 기존의 질산 산화 방법과 비교하고, 질산 전처리를 통해 실리콘 산화막의 패시베이션 효과를 향상시키는 실험을 진행하였다. Ellipsometry를 사용하여 터널 산화막에 적용 가능한 약 1.5 nm의 두께를 갖는 산화 조건을 결정하고, 질산 산화, 오존 산화, 질산 전처리 후 오존 산화의 각각 방법에 따른 패시베이션 특성을 비교하였다. 오존 산화에 의한 실리콘 산화막은 기존 질산에 의한 산화막보다 더 좋은 패시베이션 특성을 보여줌으로써 오존 산화에 의해 형성된 실리콘 산화막의 터널 실리콘 산화막으로서 활용 가능성을 확인하였다. 또한 질산 전처리 후 오존 산화 공정에 의해 형성된 실리콘 산화막은 39.06 μ s, 541 mV의 특성을 보이며 더 좋은 특성의 패시베이션 효과를 나타내었다. 이는 Si 2p 영역에서의 XPS spectra를 통한 suboxide 분석 결과, 질산 전처리 오존 산화에서 가장 적은 suboxide를 포

함하고 있어 재결합을 유발시키는 dangling bond를 줄여줌으로써 계면에서 좋은 패시베이션 효과로 나타난 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발 사업 지원을 받아 수행한 연구 과제(과제번호: 20173010012940)입니다.

REFERENCES

- [1] A. G. Aberle, *Prog. Photovoltaics*, **8**, 473 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1099-159X\(200009/10\)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-159X(200009/10)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D)]
- [2] M. A. Green, *Prog. Photovoltaics: Process. Res. Appl.*, **17**, 183 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.892>]
- [3] T. Matsumoto, R. Hirose, F. Shibata, D. Ishibashi, S. Ogawara, and H. Kobayashi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **134**, 298 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.11.040>]
- [4] S. D. Wolf, G. Agostinelli, G. Beaucarne, and P. Vitinov, *J. Appl. Phys.*, **97**, 063303 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1861138>]
- [5] R. Hezel and K. Jaeger, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 518 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2096673>]
- [6] G. Dingemans, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, H76 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3276040>]
- [7] B. Hoex, J.J.H. Gielis, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *J. Appl. Phys.*, **104**, 113703 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3021091>]
- [8] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **120**, 270 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.017>]
- [9] A. Richter, J. Benick, F. Feldmann, A. Fell, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **173**, 96 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.042>]
- [10] W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
- [11] J. Shewchun, R. Singh, and M. A. Green, *J. Appl. Phys.*, **48**, 765 (1977). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323667>]
- [12] N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Ohkubo, K. Takasaki, and S. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 971 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.580424>]
- [13] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization 3rd ed.* (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006) p. 319.
- [14] A. Moldovan, F. Feldmann, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Benick, and M. Hermle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **142**, 123 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.048>]