

## 결정질 태양전지를 위한 HF 화학 패시베이션 연구

최정호 · 노시철 · 유동열 · 이진화 · 김영철\* · 서화일<sup>†</sup>

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학과, \*에너지·신소재·화학공학부

### A Study on HF Chemical Passivation for Crystalline Silicon Solar Cell Application

Jeong- Ho Choi, Si-Cheol Roh, Dong-Yeol Yu, Zhen-hua Li, Yeong-Cheol Kim\* and Hwa-Il Seo<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dept. of Electrical & Electronic & Communication Engineering,

\*School of Energy & Materials & chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

#### ABSTRACT

The surface passivation is one of the important methods that can improve the efficiency of solar cells and can be classified into two methods: wet-chemical passivation and film passivation. In this paper, chemical HF treatment were employed for the passivation of n-type silicon wafers and their effects were studied. To investigate film passivation effects, the silicon nitride films were also deposited by PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) on n-type silicon wafers treated with chemical HF. The minority carrier lifetime measurements were used for evaluation of the passivation characteristics in the all experiments steps. We confirmed that the minority carrier lifetime was improved with chemical HF treatment due to passivation effects by H-termination.

**Key Words** : chemical HF treatment, Silicon Nitride, Silicon solar cell

## 1. 서 론

최근 대체 에너지로서 태양전지는 세계적으로 큰 관심을 받고 있다. 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 무공해 및 반영구적인 장치로서, 그 발전성이 크게 기대되고 있다[1-2]. 여러 종류의 태양전지 중에서도 결정질 실리콘 태양전지는 전체 태양전지 시장의 80% 이상을 차지 할 정도로 태양산업의 중심에 있다. 이러한 결정질 실리콘 태양전지로의 산업발전은 당분간 더 지속될 것으로 예측되고 있다[1-2].

태양전지산업에서 가장 중요한 것은 효율은 높이고 제조 단가를 낮추는 것이라고 할 수 있다. 빛의 표면 반사 손실을 줄이기 위한 표면조직화와 반사 방지막 형성, 태양전지 후면에서의 전자-전공 쌍(electron-hole pair) 재결합 손실을 방지하는 후면 전기장(back surface field) 형성, 단파장 영역의 빛 에너지의 흡수율을 높이

기 위한 SE(selective emitter) 및 태양전지 전면에서의 전자의 재결합 손실을 줄이기 위한 표면 패시베이션 등 효율을 높이기 위한 많은 연구들이 이루어 지고 있다[3-4].

표면 패시베이션 경우, 결정질 실리콘 웨이퍼 표면의 dangling bonds 등으로 인한 전자-전공 쌍 재결합을 줄여 준다. 즉, minority carrier lifetime을 증가시킴으로써 태양전지의 효율을 개선시킨다[3-4]. 표면 패시베이션은 HF(hydrofluoric)나 요오드(iodine) 등의 화학 용액을 이용한 방법과 SiO<sub>2</sub>(silicon oxide)막이나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(silicon nitride)막 등의 박막을 이용한 방법으로 크게 나눌 수 있다. HF 처리에 의한 화학 패시베이션 경우 웨이퍼 표면의 dangling bonds 등 결합의 수소 종단으로 인해 패시베이션 효과가 기대된다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>막의 경우 막내 수소(hydrogen)에 의한 dangling bonds 등의 결합 감소, 양고정전하(fixed positive charge)의 전계효과에 의한 재결합 감소 등으로 인해 태양전지 전/후면의 패시베이션막으로서 사용되고 있거나 검토되고 있다[5].

<sup>†</sup>E-mail : hiseo@kut.ac.kr

최근 들어 고효율의 태양전지를 개발 하기 위하여 n형 실리콘 웨이퍼에 대한 관심이 높아지고 있다. N형 실리콘 웨이퍼의 경우, high effective carrier lifetime 및 p형 실리콘 웨이퍼에서 나타나는 붕소(boron)와 산소(oxygen)가 관여하는 결합에 의한 carrier lifetime의 감소를 피할 수 있는 장점이 있다. 실제로 SunPower와 Sanyo는 이미 n형 실리콘 웨이퍼를 이용한 높은 효율의 결정질 태양전지를 생산하고 있다[6].

본 논문에서는 빛에 의해 발생하는 minority carrier lifetime 측정방법을 사용하여 n형 실리콘 웨이퍼의 화학 HF(이하 HF) 처리 효과를 조사하였다. HF 처리 시간 및 농도를 가변하여 lifetime을 측정 하였으며, HF 처리와 SiNx막 증착을 동시에 사용하여 그에 따른 lifetime의 변화를 비교/분석하였다.

## 2. 실험 방법

표 1은 본 연구에서의 실험 방법을 나타낸다.

시료는 비저항 3-5  $\Omega\text{cm}$ , 두께 500-550  $\mu\text{m}$ 를 갖는 n형의(100) 4inch 단결정 실리콘 기판을 4등분하여 사용하였다.

시료의 기본 세정은 RCA 세정 공정을 사용하였다. SC1(the ammonia and peroxide mixture: APM,  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:7$ )와 SC2(the hydrochloric acid and peroxide mixture: HPM,  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:8$ )를 각각 75~80°C에 10분간 처리하였다[7-8].

HF 처리를 위해  $\text{H}_2\text{O}$ 에 HF를 일정 비율로 희석한 DHF(diluted HF)을 사용하였다. 상온에서 HF 처리 시간(1~90초)과  $\text{H}_2\text{O}$ 에 희석된 농도비율( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ ,  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ )을 실험의 변수로써 사용하였다.

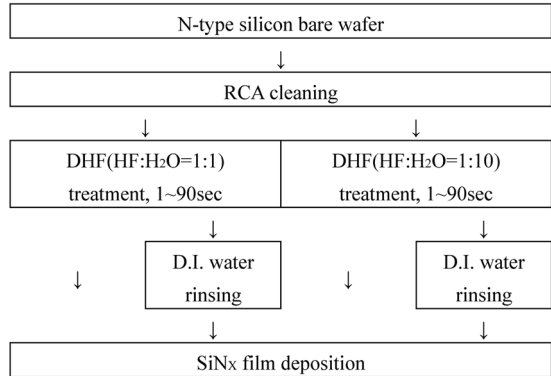
HF 처리 시간에 따른 시료들의 lifetime을 측정 · 비교하였으며, HF 처리된 시료들을 공기 중에 노출시킨 후 노출시간에 따른 lifetime의 변화를 확인하였다.

HF 처리 후 이온이 존재하지 않는 초순수(deionized water)로 rinsing 할 경우의 lifetime 변화를 확인 하였다.

HF 처리에 의한 패시베이션과 박막 패시베이션에 따른 lifetime의 변화를 확인하기 위해 SiNx를 증착 하였다. SiNx는 PECVD(plasma enhanced 화학 vapor deposition)장비를 이용하여 증착 하였다.  $\text{SiH}_4$ (silane),  $\text{NH}_3$ (ammonia),  $\text{N}_2$ (nitrogen) 가스를 사용하였으며, 기판 온도는 400°C로 조절 하였다.

시료의 lifetime은 SEMILAB의 Microwave Photoconductive Decay( $\mu\text{w-PCD}$ ) WT-1000 장비를 이용하여 측정하였다.

**Table 1.** Process of experiment.



## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HF 처리 영향

RCA 세정을 거친 시료의 경우 HF 처리로 인하여, 두 가지 효과를 기대 할 수 있다. 첫 번째로 세정과정에서 형성된 화학적 자연산화막을 식각 할 수 있다. RCA 세정의 경우  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액을 다른 용액들과 혼합하여 사용하게 되는데,  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 산소와 실리콘 웨이퍼 표면의 실리콘(silicon) 성분이 화학적으로 반응하여  $\text{SiO}_2$  막을 형성하게 된다. 이 때 형성된  $\text{SiO}_2$  막의 경우 불규칙하고 빠르게 성장하기 때문에 높은 계면상태 밀도(interface state density)를 가지게 된다. 높은 계면상태밀도의 경우 태양전지의 효율을 감소시키는 계면에서의 재결합 속도를 증가시키기 때문에 태양전지에 악영향을 끼치게 된다. 두 번째로 실리콘 웨이퍼 표면의 실리콘 원자들과 수소(hydrogen) 원자들의 결합으로 dangling bonds의 수를 감소시키는 등 수소 종단 효과를 유도한다. Dangling bonds의 경우 실리콘 웨이퍼 표면의 전자-전공 쌍의 재결합속도를 증가시키기 때문에 태양전지의 효율에 악영향을 끼치게 된다[7-12].

#### 3.1.1. HF 처리 시간 및 농도에 따른 시료의 lifetime 변화

Fig. 1은 HF 처리 시간 및 농도에 따른 시료의 lifetime 변화를 나타낸 것이다.

HF와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1의 비율로 혼합한 DHF 용액을 이용하여 HF 처리를 할 경우, 처리 시간이 5초가 되면 lifetime이 최고치에 도달하게 된다. RCA 세정과정에서 시료 표면에 생긴 화학적 자연산화막의 식각 및 수소 종단 효과로 인하여 lifetime이 증가함을 확인 할 수 있는데, DHF 용액에서 HF의 농도가 높아 수소 종단

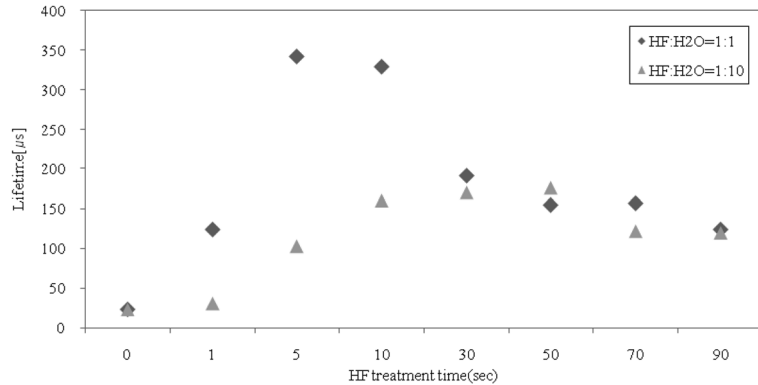


Fig. 1. The effects of chemical HF treatment time and HF rate on the lifetime of n-type silicon wafers.

효과가 극대화 되어 HF 처리 시간에 대한 lifetime의 증가가 빠른 것으로 추정할 수 있다. 하지만 10초 이후부터는 lifetime이 감소하게 되는데, 이는 HF로 인하여 급속히 증가하는 표면 미세 거칠기(surface microroughness) 때문이라고 볼 수 있다. HF 처리로 유도된 거칠기(roughness)는 계면상태밀도를 증가시키기 때문에 lifetime을 감소시키게 된다[7-8]. 또한 HF와 H<sub>2</sub>O를 1:10의 비율로 혼합한 DHF 용액을 이용하여 HF 처리를 할 경우, 동일하게 RCA 세정과정에서 시료들의 표면에 생긴 화학적 자연산화막의 식각 및 수소 중단 효과로 인하여 lifetime이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 낮은 HF 농도로 인하여 lifetime의 증가 속도 및 정도가 1:1의 비율로 혼합한 DHF에 비해 낮은 것을 확인 할 수 있다. 50초 이후부터는 HF로 인하여 증가하는 표면 미세 거칠기에 의하여 lifetime이 감소 하는 것을 확인할 수 있다.

3.1.2. HF 처리된 시료의 시간에 따른 lifetime 변화

Fig. 2는 HF 처리 시간 및 농도에 따라 처리된 시료들의 클린룸 분위기에서의 시간에 따른 lifetime 변화를 보여준다. HF 농도에 상관없이 처음 1시간 동안 수소 중단으로 상승한 lifetime이 급속히 감소하였으며, 24시간 후에는 lifetime이 HF 처리 전 상태로 돌아갔다. 이는 시료들이 공기 중에 노출 되면서 산소와 반응하여 자연산화막 생성 및 수소 탈착으로 인하여 lifetime이 감소 한 것으로 추정 할 수 있다[7-8].

3.2. SiN<sub>x</sub>막에 의한 박막 패시베이션 영향

Fig. 3은 시료들에게 HF 처리만 해주었을 경우와 HF 처리 및 SiN<sub>x</sub>막 증착 모두 해주었을 경우의 lifetime 변화를 보여준다. 초기 시료 표면의 수소 중단 특

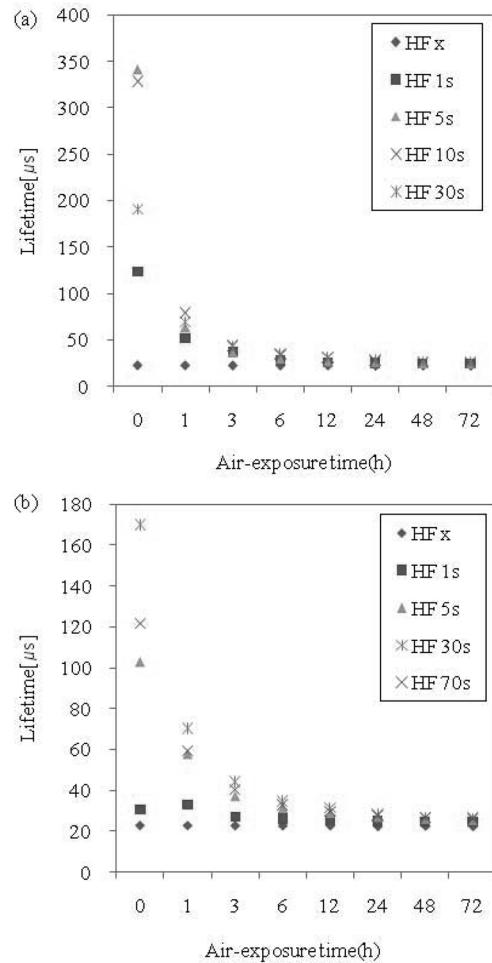


Fig. 2. The lifetime decrease with respect to time after H-termination by (a) DHF (HF:H<sub>2</sub>O=1:1) and (b) DHF(HF:H<sub>2</sub>O=1:10).

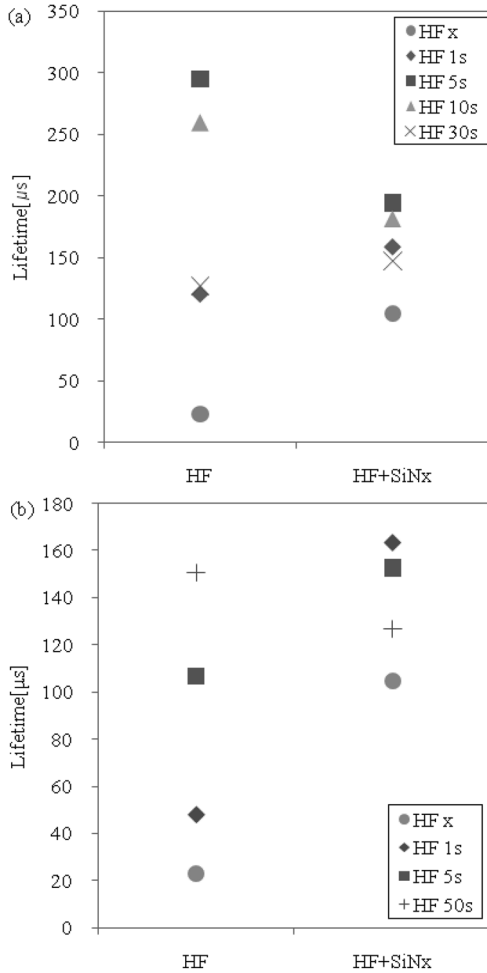


Fig. 3. The effect of H passivation of SiNx on different chemical HF treatment time. (a) DHF (HF:H<sub>2</sub>O=1:1) and (b) DHF (HF:H<sub>2</sub>O=1:10).

성에 따른 SiNx막 증착에 의한 추가적인 수소 중단 효과를 나타내고 있다.

HF 처리 시간을 조절하여 시료 표면 수소 중단 정도를 조절한 후 SiNx막을 증착 하였다. 초기 시료 표면 수소 중단된 정도가 적을수록 SiNx막에 의한 수소 중단 효과가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통하여 HF 처리로 인하여 낮은 수소 중단 효과를 가질 경우, SiNx막으로 인한 수소 중단 효과가 lifetime 증가에 크게 작용하며, 반대로 비교적 HF 처리로 인하여 높은 수소 중단 효과를 가질 경우 SiNx막으로 인한 수소 중단 효과가 lifetime 증가에 크게 작용 하지 않는다는 것을 알 수 있다. 하지만 HF 처리로 인한 수소 중단 효과가 상당히 높을 경우 SiNx막 증착으로 인하여 오히려

lifetime이 감소하는 것을 확인 할 수 있는데, 이는 SiNx막 증착 공정시 수소 중단된 시료들의 실리콘 원자들과 수소 원자들의 결합(Si-H)이 상당수 깨어지면서 수소 탈착이 이루어지고, SiH<sub>4</sub>와 NH<sub>3</sub>가스들의 실리콘, 질소, 수소 원자들이 시료 표면의 실리콘 원자들과 서로 결합하기 때문에 기존의 실리콘 원자들과 수소 원자들의 결합이 줄어들어 lifetime이 감소 한 것으로 추정 할 수 있다.

전체적으로 볼 때 HF처리를 한 후 SiNx막을 증착하는 것이 HF처리를 하지 않고 SiNx막을 증착하는 것보다 시료들의 lifetime 이 증가한다는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3.3. HF 처리 후 D.I. water rinsing에 의한 lifetime 변화

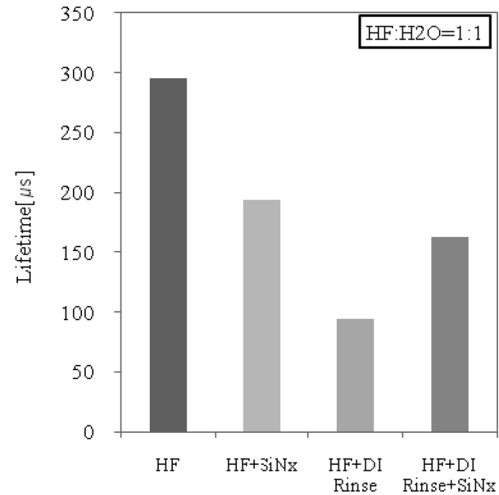


Fig. 4. The effect of D.I. water rinsing on lifetime of n-type silicon wafer treated chemical HF.

Fig. 4 시료를 HF 처리 후 초순수 rinsing을 해주었을 경우와 rinsing 후 SiNx막 증착을 할 경우의 lifetime 변화를 보여주고 있다. HF와 H<sub>2</sub>O를 1:1의 비율로 혼합한 DHF 용액을 이용하여 5초간 HF 처리를 한 후 2분간 rinsing을 할 경우, 수소 탈착 등의 이유로 확인하게 lifetime 이 감소 함을 확인 할 수 있었다. 또한 rinsing으로 인하여 시료 표면의 수소 중단이 많이 줄어들었기 때문에 SiNx막을 증착시 수소 중단 효과로 lifetime 이 증가함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 n형 실리콘 웨이퍼의 lifetime 을 증

가시킴을 위해 HF 처리를 이용한 화학 패시베이션에 대해 연구 하였다.

HF 처리로 인한 수소 종단 효과로 lifetime 이 증가 하지만, 처리 시간이 일정시간을 넘어갈 경우 오히려 lifetime 이 감소 하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 HF 처리된 시료들을 공기 중에 노출시킬 경우, 공기 중에 있는 산소와 반응하여 자연산화막 형성 및 수소의 탈착으로 lifetime 이 감소함을 확인할 수 있었다. HF 처리와 동시에 SiNx막을 시료들 표면에 증착 할 경우, SiNx막 증착전 HF 처리를 해주는 것이 그렇지 않을 때 보다 더 높은 lifetime 을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

### 감사의 글

“이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 지원 프로그램의 지원에 의하여 수행되었음”.

### 참고문헌

1. Korea Institute of Energy Research, “2011 workshop of association for research on PV”, KIER, pp. 1-122, 2011.
2. Korea Photovoltaic Industry Association, “PV World Forum 2011: 1<sup>st</sup> Day – Conference Data Book”, Infothe, pp. 9-188, 2011.
3. Kim, Y. H., Lee, J. S., “Introduction to Solar Cell Production”, Dooyangsa, pp. 9-313, 2009.
4. PVCROM, <http://www.pvcrom.pveducation.org/>.
5. Florence W. Chen, Tsu-Tsung A. Li, and Jeffrey E. Cotter, “PECVD silicon nitride surface passivation for high-efficiency n-type silicon solar cells”, IEEE 4<sup>th</sup> WCPEC, Vol. 1, pp. 1020-1023, 2006.
6. Jianhua Zhao and Aihua Wang, “High efficiency rear emitter PERT cells on CZ and FZ n-type silicon substrates”, IEEE 4<sup>th</sup> WCPEC, Vol. 1, pp. 996-999, 2006.
7. H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, A. Röseler, “Wet-chemical passivation and characterization of silicon interfaces for solar cell applications”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 83, PP. 331-346, 2004.
8. H. Angermann, “passivation of structured p-type silicon interface: Effect of surface morphology and wet-»« pre-treatment”, Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 8067-8074, 2008.
9. Young Do Kim, Sungeun Park, Jooyong Song, Sung Ju Tark, Min Gu Kang, Soonwoo Kwon, Sewang Yoon, Donghwan Kim, “Surface passivation of crystalline wafer via hydrogen plasma pre-treatment for solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 95, pp. 73-76, 2011.
10. Hiroshi Yamamoto, Michio Ohsubo, Tsutomu Sugiyura, Amornrat Limmanee, Takehiko Sato, Shinsuk Miyajima, Akira Yamada and Makoto Konagil, “Low temperature deposition of a-SiO:H films for high quality rear surface passivation”, 22<sup>nd</sup> EUPVSEC, pp. 1224-1226, 2007.
11. A.Laades, J.Brauer, U.Stürzbeeher, K.Neckermann, K.Klimm, M.Blech, K.Lauer, A.Lawerenz, H.Angermann, “Wet-chemical treatment of solar grade cz silicon prior to surface passivation”, 24<sup>nd</sup> EUPVSEC, pp. 1640-1644, 2009.
12. Korea Institute of Energy Research, “Effect of cleaning processes of silicon wafer on surface passivation and a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cell performances”. Korean Journal of Materials Research, Vol. 20, pp. 210-216, 2010.

접수일: 2011년 2월 15일, 심사일: 2011년 3월 3일,  
 게재확정일: 2011년 3월 15일