

## 결정질 태양전지의 후면 패시베이션을 위한 ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 연구

노시철 · 서화일<sup>†</sup>

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 전기전자통신공학과

### A Study on ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films for Rear Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells

Si-Cheol Roh and Hwa-II Seo<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dept. of Electrical & Electronic & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

#### ABSTRACT

To develop high efficiency crystalline solar cells, the rear surface passivation is very important. In this paper, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by thermal ALD(atomic layer deposition) method were studied for rear surface passivation of crystalline solar cells and their passivation properties were evaluated. After the deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on p-type Si wafers, the lifetime was increased very much due to the reduction of interface state density and the field effects of the negative fixed charge in the films. Also, optimum annealing condition and effects of SiNx capping layer were investigated. The best lifetime was obtained when the films were annealed at 400°C for 15min. And the lifetime degradation of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with SiNx capping layers was improved compared to those without the capping layers.

**Key Words** : ALD, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiNx, BSF(back surface field), surface passivation, silicon solar cell

#### 1. 서 론

고갈되는 화석연료와 지구온난화 등의 환경문제로 그린에너지에 관심이 증가하고 있다. 그 중에서도 태양전지는 매년 빠르게 성장하고 있으며, 결정질 태양전지는 전체 태양전지의 80% 넘게 차지하고 있을 정도로 중심에 있다고 할 수 있다. 이러한 결정질 태양전지 주도 추세는 앞으로 당분간 지속할 것으로 예측되고 있다[1-2].

결정질 태양전지가 시장의 중심에 있는 이유에는 여러 가지가 있다. 단결정 웨이퍼의 경우 18~19%, 다결정 웨이퍼의 경우 16~17%의 높은 효율을 보이고 있으며 비교적 저렴한 장비를 활용할 수 있으므로 초기 투자비용을 줄일 수 있다. 또한 상대적으로 설치가 쉽고 운용관리가 용이하다.

결정질 태양전지의 많은 장점에도 불구하고 여전히 발전단가는 높은 편이다. 태양전지 산업이 기존의 화석

연료 에너지 시장을 대체하지 못하는 이유도 여기에 있다. 따라서 와트(watt)당 가격을 낮추기 위해 태양전지의 효율을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 고효율 연구는 표면조각화(texturing), 반사방지막(anti-reflection coating, ARC), 전후면 전극 재료 및 구조, 표면 패시베이션(surface passivation) 등 다양하게 진행되고 있다.

표면 패시베이션은 전계를 이용해 소수캐리어(minority carrier)가 dangling bonds 등 표면 결함에 접근하는 것을 막거나, 표면 결함 자체를 감소 또는 비활성(inactive) 시켜 소수캐리어의 수명(lifetime)을 증가시킴으로써 효율을 개선하는 방법이다. 현재 결정질 태양전지에서는 SiNx 막을 이용한 전면 패시베이션 기술이 적용되고 있다. 20% 이상의 고효율을 달성하기 위해서는 후면 패시베이션이 매우 중요하며, 이를 위해 막 종류 및 특성 등에 대한 연구가 활발하지만 열적 안정성, 시간에 따른 열화(degradation)현상, 재현성 등의 이유로 아직 상용화에 도달하지 못하고 있다[1-2,4].

현재 후면 패시베이션 막으로는 SiOx, SiNx, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>†</sup>E-mail : hiseo@kut.ac.kr

등이 검토되고 있다. 이 중  $Al_2O_3$ 는 높은 고정전하(fixed charge)에 의한 전계효과와 계면 결함 감소 효과가 뛰어나 주목 받고 있으며, 저농도 도핑된 p-type과 n-type뿐만 아니라 p+-emitters에도 우수한 패시베이션을 나타내는 것으로 알려져 주목 받고 있다[3-4].

본 논문에서는 결정질 태양전지의 효율 향상을 위해  $Al_2O_3$  막의 후면 패시베이션 특성을 조사하고자 하였다. Thermal ALD(atomic layer deposition) 방법으로  $Al_2O_3$ 막을 증착한 후 lifetime의 증가 여부를 비교하고,  $Al_2O_3$  막의 전계효과를 극대화하기 위한 어닐링(annealing) 최적 조건을 제안하였다. 그리고  $Al_2O_3$  막 증착 후 lifetime의 열화현상의 개선을 위해 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)  $SiN_x$  막을 증착하여 시간에 따른 패시베이션 효과를 관찰하였다.

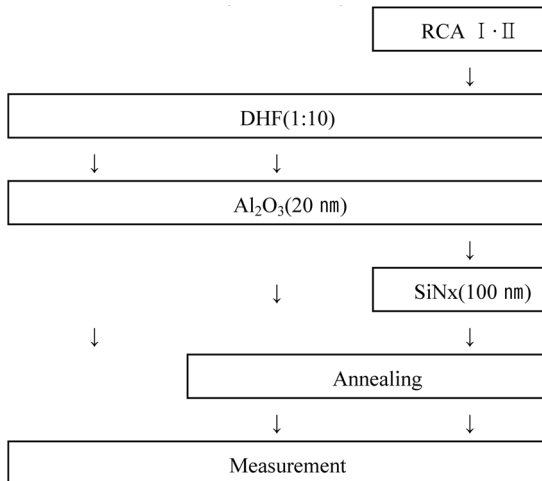
## 2. 실험방법

본 실험을 위해 Boron 도핑된 p-type 단결정 실리콘 웨이퍼(100)를 사용하였으며, 비저항은 2.0~3.0  $\Omega\text{cm}$ , 두께는  $525 \pm 25 \mu\text{m}$  였다.

시료는  $3 \times 3 \text{ cm}$ 로 커팅하여 실험을 진행하였으며, lifetime 측정은  $\mu\text{-PCD}$ (microwave-detected photoconductivity decay)방식의 SEMILAB사 WT-1000으로 측정하였다.

Table 1은 본 연구에서 수행한 실험 순서를 정리한 것이다.

Table 1. Experimental processes.



Cleaning은 웨이퍼에 남아있는 불순물을 제거하기 위한 목적으로 RCA I(APM), RCA II(HPM) 모두 80°C에서 10분간 진행하였다. Cleaning이 웨이퍼의 lifetime에

어떠한 영향을 미치는 지를 알아보기 위해 RCA I·II cleaning을 한 시료와 No-RCA 시료를 준비하였다. 이후 두 시료 모두 상온에서 10초간 DHF(HF:H<sub>2</sub>O=1:10) 처리를 진행하였다. Cleaning 한 시료를 DHF 처리하는 이유는 RCA II 과정에서 생기는 화학적 산화막을 제거하기 위해서이다[5].

$Al_2O_3$  막은 Thermal ALD 장비로 두께 20nm 정도로 증착하였다[4]. 가스는 TMA(tri-methyl-aluminum), H<sub>2</sub>O, Ar(argon)이 사용되었다. 여기서 TMA는 precursor, H<sub>2</sub>O는 reactant, Ar은 purge 용도로 사용되었다. 공정 온도 및 압력은 각각 250°C, 1.0Torr였다. 공정 cycle은 TMA→Ar→H<sub>2</sub>O→Ar 순이며, 증착 속도는 약 1.1Å/cycle였다.

$SiN_x$  막은 AMAT사의 P5000 PECVD 장비를 사용하여 두께 100 nm, 굴절률(reflectance index) 1.97인 막을 증착 하였다[6]. 가스는 NH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>가 사용되었고, 가스비 조건은 NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>=4, RF frequency 13.56 MHz, 공정 압력 및 power, 온도는 각각 1.0Torr, 600W, 400°C이다.

어닐링은 tube furnace로 N<sub>2</sub>분위기에서 진행하였다.  $Al_2O_3$  막의 효과를 극대화하기 위해 어닐링 시간과 온도의 최적 조건을 알아보는 실험을 하였다. 어닐링 온도를 400°C로 고정하고 시간을 5분에서 25분까지 변화시켰으며, 또한 어닐링 시간을 20분으로 고정하고 온도를 350°C에서 425°C까지 변화시키면서 lifetime을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Cleaning 유무에 따른 lifetime 영향

Fig. 1은 cleaning 유무에 따른 공정별 lifetime 변화

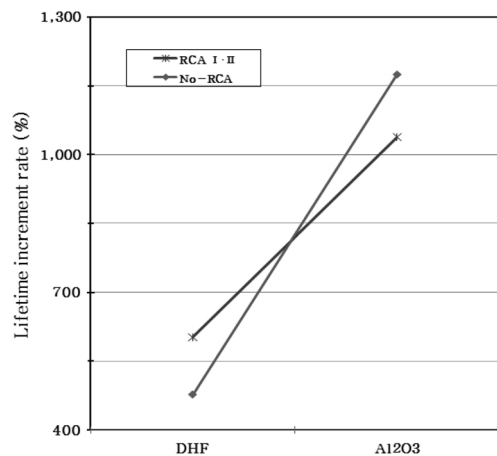


Fig. 1. Variation of lifetime increment rate.

를 나타낸 것이다. RCA cleaning 후 HF처리한 시료와 HF처리만 한 시료의 lifetime 증가율은 큰 차이를 나타내지 않았다. 이 결과를 토대로 이후의 모든 실험에서는 cleaning 단계를 생략하고 DHF처리만 하여 진행하였다.

### 3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 증착에 따른 lifetime 영향

Fig. 2는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 증착 후의 lifetime을 나타낸 것이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 증착으로 lifetime이 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막이 계면 결함을 감소시키고, 음고정전하로 인해 소수캐리어인 전자가 계면 결함에 접근하는 것을 방해함으로써 lifetime을 증가시켰기 때문인 것으로 생각된다[7].

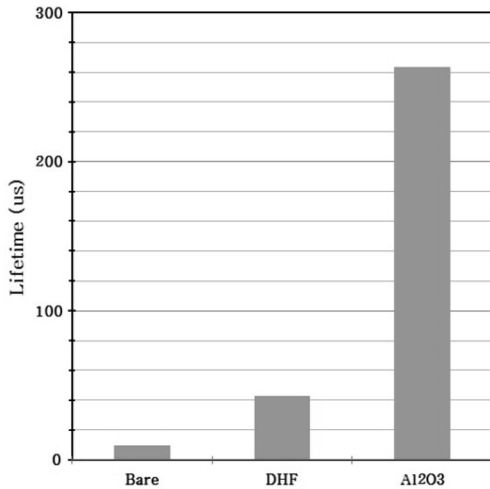


Fig. 2. Lifetime after Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20 nm) film deposition.

### 3.3. 어닐링 처리에 따른 lifetime 영향

열처리하는 ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 고정전하에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[3].

Fig. 3은 어닐링 온도를 400°C로 고정하고, 시간을 5~25분으로 변화시키면서 lifetime의 증가율을 측정 한 결과이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 초기에는 어닐링 시간이 늘어날수록 lifetime 증가율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 최대 증가율은 15분에서 관찰되었다. 이후 시간부터는 lifetime 증가율이 떨어지고 saturation되는 것을 볼 수 있다. 따라서 이 실험 결과를 토대로 최적의 어닐링 시간은 15분이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 어닐링 시간을 20분으로 고정하고, 온도를 350~425°C로 변화시키면서 lifetime의 증가율을 측정 한 결과이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 초기에는 어닐링 온도가 증가할수록 lifetime 증가율이 증가하며, 최

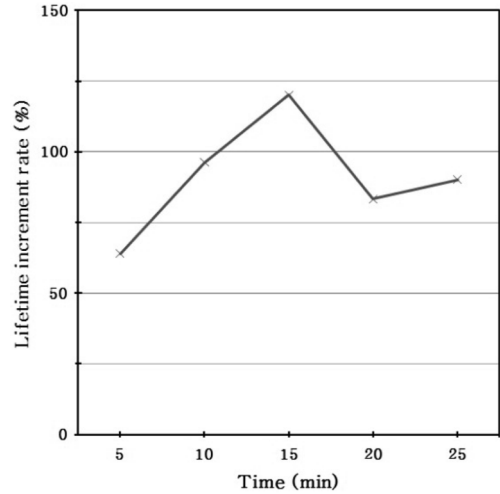


Fig. 3. Lifetime increment rate as annealing times.

대 증가율은 400°C에서 관찰되었다. 이후 온도부터는 lifetime 증가율이 다시 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이 실험 결과를 토대로 최적의 어닐링 온도는 400°C라는 것을 알 수 있다.

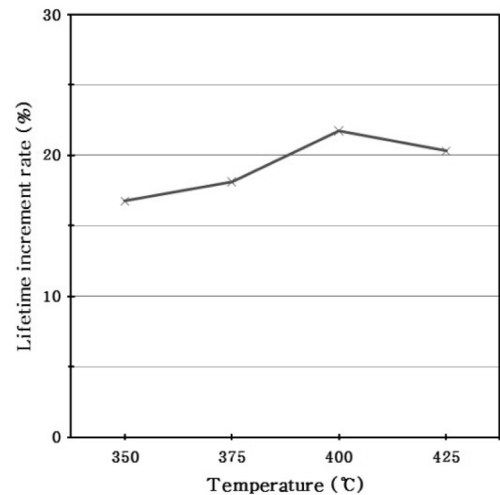


Fig. 4. Lifetime increment rate as annealing temperatures.

Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 비교해 보면 상대적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 어닐링 조건은 온도보다는 시간에 더 영향을 많이 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.4. SiNx capping 막 영향

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 패시베이션 효과는 습도(수분)에 의해 크게 영향을 받으며, 따라서 공기 중 보관시 습도(수분)에 의해 시간에 따른 열화현상을 나타낸다. 이러한 열화현

상 등을 개선하기 위해 capping 막으로 SiNx를 증착하였다.

Fig. 5는 공정 단계별 lifetime변화를 측정할 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막만을 증착한 구조보다는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiNx 막의 stack 구조가 lifetime이 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 증착 온도가 250°C이지만 SiNx 막 증착 온도는 400°C로서 SiNx 막 증착시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 어닐링 효과가 나타나기 때문이다. 또한, SiNx 막에 포함된 수소가 확산하여 Si기판과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 계면의 dangling bond등 과 결합하여 결합이 감소 하였기 때문으로도 생각된다.

어닐링 처리 후에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiNx 막의 stack 구조 시료의 lifetime은 오히려 감소하였다. 이는 SiNx 막 증착시 이미 어닐링이 진행된 상태이므로 이후 수행한 어닐링 조건이 최적화되지 않았기 때문일 것으로 생각된다.

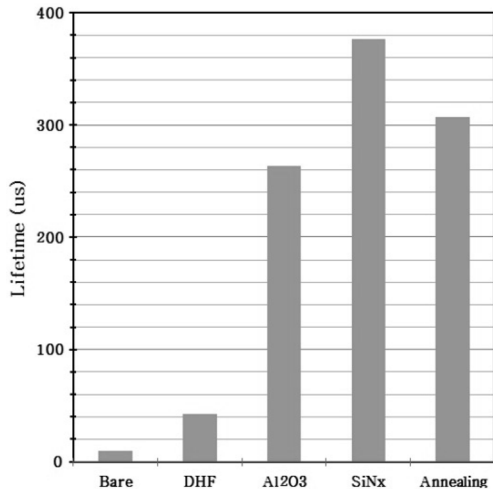


Fig. 5. Lifetime as process step.

Fig. 6은 시간에 따른 패시베이션 효과를 알아보기 위해 SiNx 막의 유무 시료를 30일까지 관찰한 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiNx의 stack 구조를 한 시료가 시간에 따른 lifetime 감소율이 작은 것을 확인할 수 있다. 따라서 SiNx 막이 cell의 패시베이션에 효과가 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 결정질 실리콘 태양전지 적용을 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막의 후면 패시베이션 특성을 조사하였다. Thermal ALD 방법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 증착한 후 lifetime을 측정 한 결과, 고정전하에 의한 전계효과 및 계면 결합 감소

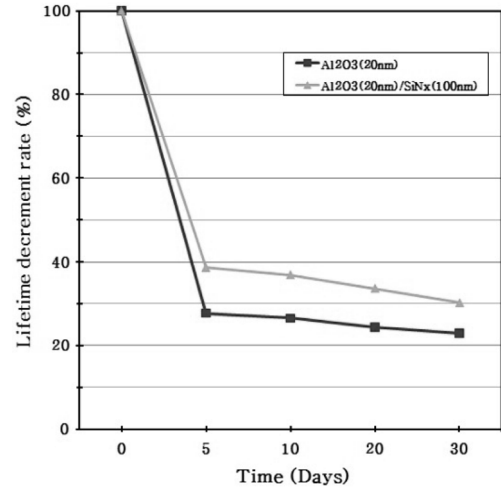


Fig. 6. Variation of lifetime decrement rate over time.

로 인해 소수캐리어의 lifetime이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 전계효과를 극대화하기 위해 어닐링이 필수적이라는 것을 확인하였다. 어닐링 공정의 주 요소인 시간과 온도에 대해 조건별 실험을 통해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 어닐링 최적 조건이 400°C, 15분임을 알 수 있었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 증착 후 lifetime의 열화현상 개선을 위해 PECVD 방법을 사용하여 SiNx 막을 증착한 후 시간에 따른 패시베이션 효과를 관찰하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiNx의 stack 구조를 갖는 시료가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일막 구조 시료에 비해 시간에 따른 lifetime 감소율이 작음을 알 수 있었으며, 따라서 SiNx가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 열화현상을 감소시킨다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Korea Institute of Energy Research, "PV research association workshop 2011", 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. Erwin Kessels, "Excellent passivation of crystalline Si solar cells by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Dept. of Applied Physics, Technische Universiteit Eindhoven University of technology, pp. 3-39.
4. Paul Poodt, "Ultrafast ALD of alumina layers for solar cell passivation", TNO Science & Industry, pp. 7-8, 2010.
5. H. angermann, W. Henrion, M. Rebien, and A. Röseler, "Wet-chemical passivation and characterization of silicon interfaces for solar cell applications", Solar Energy Materials & Solar Cells, 83, pp. 331-346, 2004.

6. R. Jayakrishnan and Prakash Suratkar, "Dielectric coating: agents for passivation and anti-reflection", J. of Photovoltaics International, Edition 6, pp. 83-86, 2009.
7. Wen-Ching Sun, Chien-Hsun Chen, Chien-Rong Huang, Chen-Hsun Du, T.Y. Wang, and Chung-Wen Lan, "Excellent passivation structure of high efficiency multicrystalline silicon solar cells", 33rd IEEE PVSC, 978-1-4244-1641-7, 2008.
8. Daniel Kania, Pierre Saint-Cast, Dirk Wagenmann, Marc Hofmann, Jochen Rentsch, and Ralf Preu, "Industrial Negatively Charged c-Si Surface Passivation by Inline PECVD AlO<sub>x</sub>", 24th EUPVSEC, pp. 2275-2278, 2009.
9. W.L. Chang, W.C. Sun, C.H. Lin, and C.W. Lan, "High Performance Monocrystalline Silicon Solar Cells by Using Rear Surface Passivation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiNx Stacks Structure", 23rd EUPVSEC, pp. 1349-1351, 2008.

---

접수일: 2011년 2월 15일, 심사일: 2011년 3월 4일,  
게재확정일: 2011년 3월 15일