Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 24, No. 3 (2014) 106-110
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2014.24.3.106

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Passivation property of Al_2O_3 thin film for the application of n-type crystalline Si solar cells

Myung-Il Jeong and Chel-Jong Choi†

School of Semiconductor and Chemical Engineering, Semiconductor Physics Research Center (SPRC), Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received June 3, 2014)
(Revised June 10, 2014)
(Accepted June 13, 2014)

Abstract The passivation property of Al_2O_3 thin film formed using atomic layer deposition (ALD) for the application of crystalline Si solar cells was investigated using microwave photoconductance decay (μ-PCD). After post-annealing at 400°C for 5 min, Al_2O_3 thin film exhibited the structural stability having amorphous nature without the interfacial reaction between Al_2O_3 and Si. The post-annealing at 400°C for 5 min led to an increase in the relative effective lifetime of Al_2O_3 thin film. This could be associated with the field effective passivation combined with surface passivation of textured Si. The capacitance-voltage (C-V) characteristics of the metal-oxide-semiconductor (MOS) with Al_2O_3 thin film post-annealed at 400°C for 5 min was carried out to evaluate the negative fixed charge of Al_2O_3 thin film. From the relationship between flatband voltage (V_{FB}) and equivalent oxide thickness (EOT), which were extracted from C-V characteristics, the negative fixed charge of Al_2O_3 thin film was calculated to be 2.5×10^{12} cm^{-2}, of which value was applicable to the passivation layer of n-type crystalline Si solar cells.

Key words Al_2O_3, Passivation, MOS, EOT, V_{FB}, Negative fixed charge

N-type 결정질 실리콘 태양전지 응용을 위한 Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성 연구

정명일, 최철종†

전북대학교 반도체화학공학부, 전주, 561-756

(2014년 6월 3일 접수)
(2014년 6월 10일 심사완료)
(2014년 6월 13일 게재확정)

요 약 Atomic layer deposition(ALD)을 이용하여 Al_2O_3 박막을 형성하고 이에 대한 패시베이션 특성에 대한 연구를 수행하였다. ALD로 증착된 Al_2O_3 박막은 400°C 5분간 후속 열처리 공정 후에도 Al_2O_3 - 실리콘 계면 반응 없이 비정질 상태를 유지할 만큼 구조적으로 안정한 특성을 나타내었다. 후속 열처리 후 Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성이 향상되었으며, 이는 field effective 패시베이션과 화학적 패시베이션 효과가 동시에 상승에 기인하는 것으로 판단된다. Al_2O_3 박막의 음고정전하를 정량적으로 평가하기 위해서 후속 열처리 공정을 거친 Al_2O_3 박막을 이용하여 metal-oxide-semiconductor(MOS) 소자를 제작하고 capacitance-voltage(C-V) 분석을 수행하였다. C-V 결과로부터 추출된 flatband voltage(V_{FB})와 equivalent oxide thickness(EOT)의 관계식을 통하여 Al_2O_3 박막의 고정음전하는 2.5×10^{12} cm^{-2}로 계산되었으며, 이는 본 연구에서 제시된 Al_2O_3 박막 공정이 N-type 실리콘 태양전지의 패시베이션 공정에 응용 가능하다는 것을 의미한다.

1. 서 론

전세계적으로 에너지 소비는 석유와 석탄과 같은 화석연료에 대부분을 의존하고 있으며, 과도한 화석연료의 소비로 인하여 향후 단기간에 고갈이 예측되고 있다. 더욱이 일부의 산유국들은 자원을 무기화하려는 경향까지도 보이고 있어 대체에너지원의 확보는 국가 경제 개발의 지속성을 유지하기 위해서 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 또한, 최근 기후협약과 같은 지구환경문제가 대두됨에 따라 다량의 환경오염을 유발하는 화석연료 대신에 친환경적인 대체에너지의 보급이 시급히 요구되고 있다. 이러한 화석연료를 기반으로는 하는 기존 에너지

†Corresponding author
Tel: +82-63-270-3365
Fax: +82-63-270-3585
E-mail: cjchoi@jbnu.ac.kr

www.kci.go.kr

의 문제점을 해결하기 위해서 태양전지를 이용한 신재생 에너지 기술이 전세계적으로 활발히 연구되고 있다. 태양전지는 태양광을 전기로 변환시켜주는 반도체 소자로서, 무한 청정 에너지인 태양광이 있는 곳이라면 환경오염과 소음 발생 없이 반영구적으로 전기를 생산할 수 있는 친환경적인 신재생 에너지 기술이다[1-3]. 현재까지 다양한 종류의 태양전지가 개발되었으며, 그중 결정질 실리콘 태양전지는 전체 태양광 시장에서 가장 높은 시장 점유율을 기록할 만큼 가장 널리 보급되고 있는 태양전지이다[4]. 그러나, 화석연료보다 높은 발전 단가로 인하여 아직까지 사회 전반에 걸쳐 광범위한 보급이 어려운 실정이다.

현재 실리콘 태양전지는 P-type 실리콘 기반의 태양전지가 주류를 이루고 있으며, 이에 대한 고효율화는 기반 소재 및 공정개선을 통해 괄목할만한 성장세를 보이고 있다. 그러나, 20 % 이상의 에너지 변환 효율을 갖는 고효율 태양전지를 구현하기 위해서는 추가적인 공정비용 상승과 더불어 제조 시간이 증가하는 문제점을 수반하며, 이는 P-type 실리콘의 물질적 특성 한계 때문으로 보고되고 있다. 반면, N-type 실리콘은 P-type 실리콘과 비교하여 결정 결함 및 금속 불순물에 덜 민감하여 Carrier lifetime이 약 5배 이상 길고, 광열화 현상이 적다는 특성을 갖고 있어, N-type 실리콘 태양전지는 기존의 P-type 실리콘 태양전지 보다 높은 에너지 변환 효율을 보이고 있다[5, 6].

더욱더 높은 에너지 변환 효율을 갖는 N-type 실리콘 태양전지를 구현하기 위해서 P-type 실리콘 태양전지 제작 공정과 마찬가지로 표면 조직화, 반사 방지막 증착, 종횡비가 높은 전면전극, 선택적 에미터, 후면전계(Back surface field) 그리고 표면 패시베이션(Surface passivation) 기술이 사용되고 있다[7, 8]. 이 중에 표면 패시베이션 방법은 광전효과로 생성된 소수 캐리어의 재결합을 줄임으로써 효율을 높이는 방법으로 N-type 실리콘 태양전지 고효율화에 필수적인 기술이라 할 수 있다. 따라서 N-type 실리콘 태양전지의 에너지 변환 효율의 극대화를 위해 더욱더 발전된 고품질 패시베이션 공정 기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[9, 10]. 본 연구에서는 N-type 실리콘 태양전지에 가장 널리 사용되고 있는 Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성에 대해 연구하였다. 또한, Metal-Oxide-Semiconductor(MOS) 소자를 제작하여 Al_2O_3 패시베이션 박막의 음전하를 정량적 평가하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 붕소(boron)가 도핑된 P 형 (100) CZ 단결정 실리콘 기판을 사용하였다. 실리콘 기판의 비저항과 두께는 각각 0.5~3 cm과 200 μm였다. 먼저 SPM (Surfuric acid peroxide mixture) 용액($H_2SO_4 : H_2O_2$ = 1 : 1)과 HPM(Hydrochloric acid and peroxide mixture) 용액($H_2O : H_2O_2 : HCl$ = 6 : 1 : 1)을 이용하여 실리콘 기판을 세정 한 후 Buffered Oxide Etchant(BOE)를 사용하여 기판 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하였다. 다음으로 45 % KOH 용액을 이용하여 80°C에서 3분 동안 saw damage removal(SDR)을 진행한 후 초순수로 세정하였다. 마지막으로 85°C에서 20 wt% tetramethylammonium hydoroxide(TMAH)와 isopropyl alcohol(IPA), H_2O의 혼합용액에 30분간 식각하여 실리콘 표면의 텍스처링 공정을 진행하였다. Fig. 1은 이와 같은 방법으로 표면 텍스쳐링된 실리콘 기판의 표면 형상을 보여주는 주사전자현미경 결과이다. 비등방석 식각으로 인하여 실리콘 표면에 무수히 많은 피라미드 형태의 구조가 형성된 것을 관찰할 수 있다. SDR 및 텍스쳐링 공정을 수행한 후 Al_2O_3 박막을 이용하여 패시베이션 공정을 진행하였다. Al_2O_3 박막은 atomic layer deposition(ALD) 장비를 사용하여 250°C에서 증착하였으며, precursor로 tri-methyl-aluminum(TMA), reactant로 H_2O, purge gas로 Ar을 사용하였다. Al_2O_3 박막 증착 후 400°C에서 5분간 N2 분위기에서 후속 열처리 공정을 진행하였다. 증착된 Al_2O_3 박막의 두께와 유효 소수 캐리어 수명은 각각 ellipsometry와 microwave photoconductance decay(μ-PCD)를 이용하여 평가하였다. 또한, transmission electron microscope (TEM)를 이용하여 Al_2O_3 박막의 미세 구조를 분석하였다.

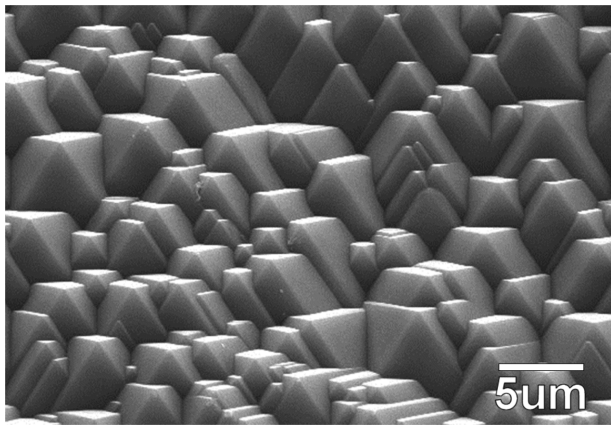

Fig. 1. Plan-view SEM image taken from the textured Si surface.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 ALD를 이용하여 Al_2O_3 박막을 텍스쳐링된 실리콘 기판에 증착하고 400°C에서 5분간 N_2 분위기에서 후속 열처리한 시편에 대한 단면 TEM 결과이다. Fig.

www.kci.go.kr

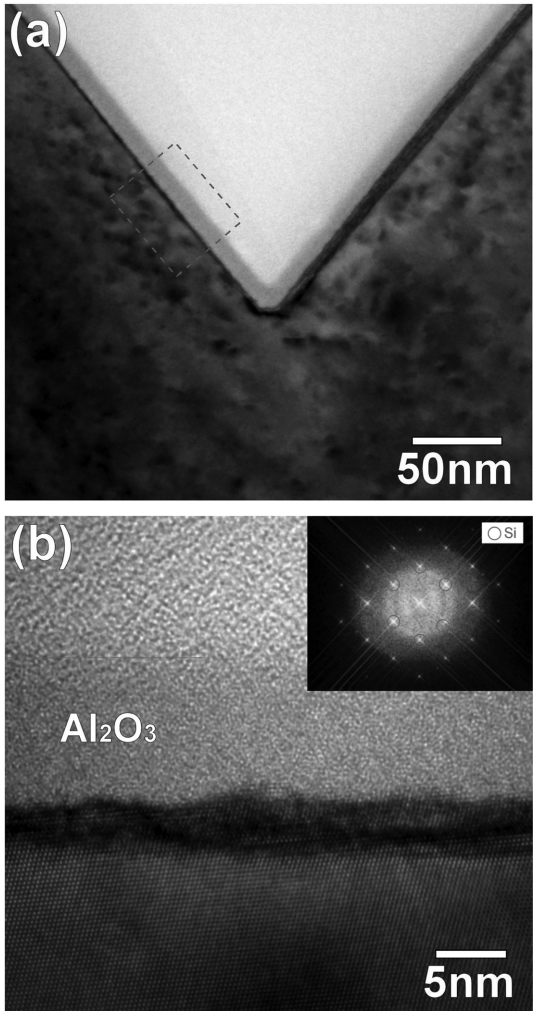

Fig. 2. Cross-sectional (a) TEM and (b) HRTEM images taken from the Al_2O_3 film with post-thermal treatment (400°C for 5 min under N_2 ambient) deposited on textured Si surface using ALD. Inset shows the FFT pattern obtained from the interface between Al_2O_3 film and textured Si substrate.

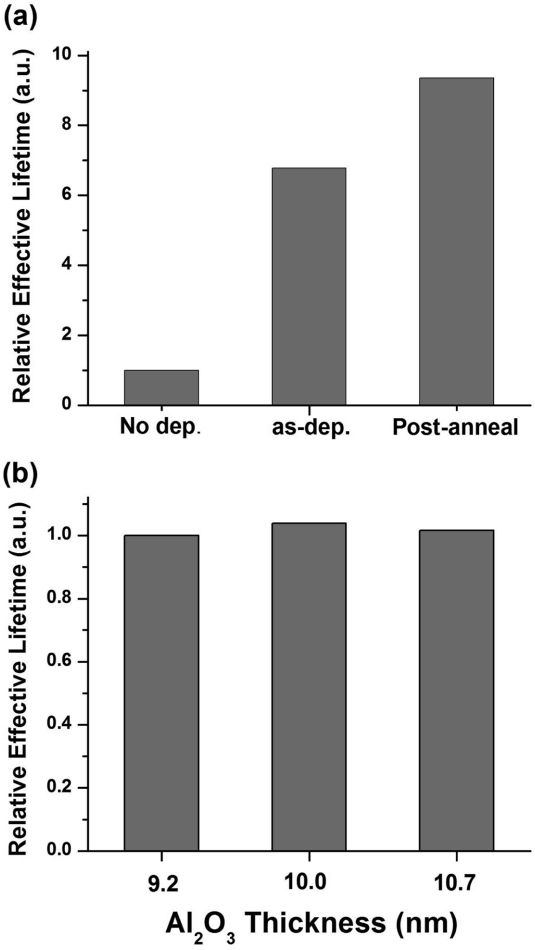

Fig. 3. Relative effective lifetime for (a) p-type Si with and without Al_2O_3 deposition, and (b) post-annealed Al_2O_3 films with various thicknesses (9.2~10.7 nm).

2(a)의 저배율 TEM 결과에서 관찰할 수 있듯이, 요철 구조를 가지고 있는 텍스쳐링 기판 에 Al_2O_3 박막이 균일하게 증착된 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 ALD는 단원자층의 화학적 흡착 및 탈착을 이용한 박막증착 기술로서 기판 표면에서 포화 표면반응이 번갈아 일어남으로써 한번의 증착 주기에 원자층만이 증착되는 self-limiting한 특성을 나타내게 된다[11, 12]. 이러한 이유로 인하여 ALD로 증착된 박막은 Fig. 2(a)에서 보이는 것처럼 요철구조가 있는 텍스쳐링된 실리콘 기판에서 균일성이 매우 우수한 특성을 나타내게 된다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)의 사각형 점선으로 표시된 부분에 대한 high resolution TEM(HRTEM) 결과이다. ALD로 증착된 Al_2O_3 두께가 약 9.5 nm임을 알 수 있으며, 이러한 결과는 Ellipsometry로 측정된 두께(9.2 nm)와 비교적 잘 일치하였다. 즉, TEM과 Ellipsometry의 측정 시 발생할 수 있는 오차를 고려할 때 두 방법으로 계산된 Al_2O_3 박막의 두께는 서로 동일한 것으로 판단된다. 또한, Al_2O_3 박막과 실리콘 기판 사이에 층간 생성물이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)의 고분해능 TEM 결과로부터 얻어진 fast Fourier transformation (FFT) 결과(Fig. 2(b)에 삽입)에서, Halo ring 패턴을 관찰할 수 있는데, 이는 ALD로 증착된 Al_2O_3 박막은 비정질 상태라는 것을 의미한다. 즉, 400°C 후속 열처리 공정 중 Al_2O_3 박막의 구조적 열화 현상은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 ALD를 이용하여 증착된 Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성을 보여주는 결과이다. Al_2O_3 박막을 9.2 nm 두께(Ellipsometry로 측정)로 증착 한 후 증착 전과 비교해 보면, Al_2O_3 박막 증착 후 유효 소수 캐리어 수명이 크게 향상된 것을 알 수 있다(Fig. 3(a)). 일반적으로 Dangling bond와 같이 실리콘 표면에 존재하는 결함은 태양광에 여기 되어 전면 전극으로 이동하는 소수 캐리어의 재결합 장소 역할하기 때문에 소수캐리어의 수명을

www.kci.go.kr

감소시키는 주요 원인이 된다[13]. 그러나 Al_2O_3 박막을 실리콘 기판에 증착할 경우, Al_2O_3 박막 계면에 존재하는 음고정전하로 인해 소수캐리어인 전자가 계면 결함에 접근하는 것을 방해함으로써 유효 소수 캐리어 수명이 증가될 수 있다[14]. 따라서, Al_2O_3 박막 증착 후 유효 소수 캐리어 수명의 향상은 Al_2O_3 박막 내 다량 포함된 음고정전하에 의한 것으로 판단된다. 또한, 400°C에서 후속 열처리 후 Al_2O_3 박막의 유효 소수 캐리어 수명이 더욱 향상 된 것을 관찰할 수 있다. 이는 열처리 과정을 거친 Al_2O_3 박막의 음고정전하가 증가하고, 실리콘과 Al_2O_3 박막 계면에서의 결함 밀도가 적어지는 특성으로 인해 나타나는 현상으로 사료된다[15, 16]. 즉, 후속 열처리 후 field effective 패시베이션과 화학적 패시베이션 효과가 동시에 상승하여 Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성이 향상되는 것으로 여겨진다. 부가적으로 다양한 두께(9.2~10.7 nm, Ellipsometry로 측정)로 Al_2O_3 박막을 증착하고 동일한 후속 열처리 공정을 거친 후, 각각의 시편에 대해 유효 소수 캐리어 수명를 비교해 보면, Fig. 3(b)에서 보이는 것처럼 큰 차이를 발견할 수 없었다. 즉, Al_2O_3 박막의 음고정전하는 Al_2O_3/실리콘 계면에 주로 존재하기 때문에, 두께에 대한 패시베이션 특성 변화는 미비한 것으로 판단된다.

Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성을 좌우하는 음고정전하에 대한 정량적인 평가를 위해서 ALD를 이용하여 다양한 두께(9.2~10.7 nm)로 Al_2O_3 박막을 증착하고 400°C에서 후속 열처리 공정을 진행한 후 100 nm 두께의 백금(Pt) 금속 전극을 상부 및 하부에 형성하여 Fig. 4에 삽입된 그림과 같은 구조로 MOS 소자를 제작하고 capacitance-voltage(C-V) 분석을 수행하였다. 백금 금속 전극 면적은 $300 \times 300\ \mu m^2$이며 Photolithography 공정을 이용하여 패터닝하였다. 각각의 시편에 대한 Equivalent oxide thickness(EOT)와 Flatband voltage(V_{FB})는 양자역학 시뮬레이션을 통하여 계산하였으며[17], Table 1에서 정리하였다. 일반적으로 정전용량은 유전박막의 두께와 반비례하기 때문에, Al_2O_3 박막의 두께가 증가함에 따라 Accumulation 영역에서 정전용량이 점진적으로 감소하여 EOT 감소함을 알 수 있다. 또한, Al_2O_3 박막 두께의 증가는 V_{FB}를 양의 방향(+)으로 이동시키는 것을 관찰할 수 있다.

Table 1
Summary of EOT and V_{FB} extracted from C-V characteristics (Fig. 4) of MOS devices

Al_2O_3 physical thickness (nmn)	EOT (nm)	V_{FB} (V)
9.2	5	1.065
10.0	5.4	1.179
10.7	5.7	1.312

Al_2O_3 박막의 음고정전하는 Fig. 4의 C-V 결과로부터 추출된 EOT와 V_{FB}를 통해서 계산할 수 있다. EOT와 V_{FB}는 다음과 같은 관계식을 갖는다[18].

$$qV_{FB} = \Phi_{Pt} - \Phi_{Si} - \frac{Q_{fixed}}{\varepsilon_{Al_2O_3}}EOT \quad (1)$$

q : electronic charge, Φ_{Pt} : 백금 전극의 일함수, Φ_{Si} : 실리콘 기판의 일함수, Q_{fixed} : 음고정전하, $\varepsilon_{Al_2O_3}$: Al_2O_3의 유전율

즉, 식(1)을 이용하여 V_{FB} - EOT 변화 그래프의 기울기로부터 Al_2O_3의 음고정전하를 정량적으로 추출할 수 있다. Fig. 5는 이에 대한 결과를 보여주는 그래프로 EOT가 증가함에 따라 V_{FB}가 양의 방향(+)으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 식(1)에서 알 수 있듯이, EOT에 따른 V_{FB} 변화 그래프의 기울기가 양(+)이라는

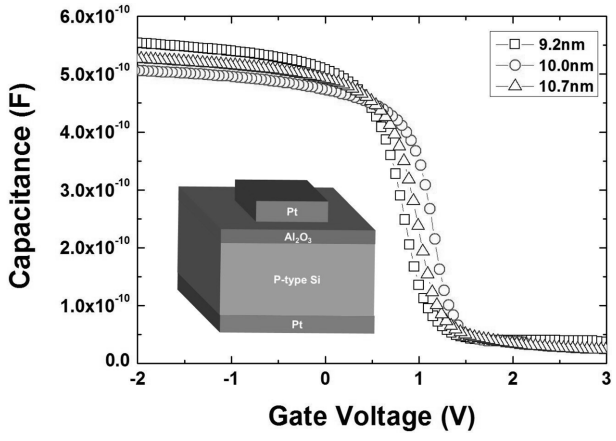

Fig. 4. C-V characteristics of MOS device fabricated using Al_2O_3 films post-annealed at 400°C for 5 min under N_2 ambient. Inset shows the schematic diagram of the manufactured MOS device.

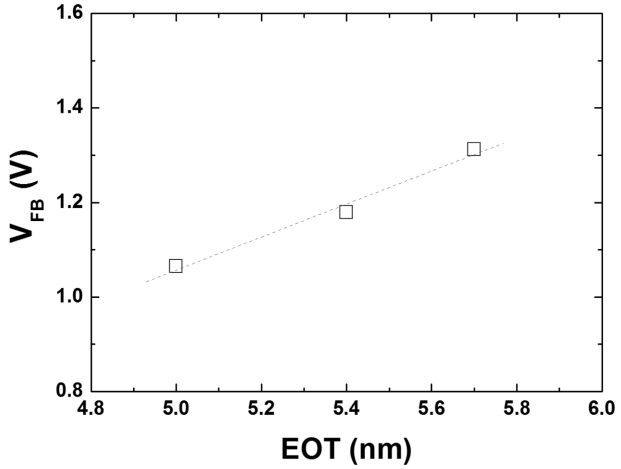

Fig. 5. Plot of V_{FB} versus EOT of MOS device fabricated using Al_2O_3 films post-annealed at 400°C for 5 min under N_2 ambient.

www.kci.go.kr

것을 의미한다. 즉, Al_2O_3의 계면에 음고정전하가 존재하는 실험적으로 확인할 수 있다. 또한, V_{FB} - EOT 변화 그래프의 기울기로부터 계산된 Al_2O_3의 음고정전하는 2.5×10^{12} cm^{-2}으로 이 값은 기존에 20 % 이상의 고효율을 갖는 N-type 실리콘 태양전지에서 보고된 값과 비교적 잘 일치하였다[19]. 따라서 본 연구에서 연구된 Al_2O_3 박막이 N-type 실리콘 태양전지의 패시베이션 공정에 효과적으로 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

ALD를 이용하여 증착된 Al_2O_3 박막에 대한 패시베이션 특성에 대하여 연구하였다. 400°C 5분간 후속 열처리 공정 후 Al_2O_3 박막은 Al_2O_3 - 실리콘 계면 반응 없이 비정질 상태를 유지하였다. 즉, 후속 열처리 시 Al_2O_3 박막의 열적 열화 현상은 없는 것을 알 수 있었다. 400°C 5분간 후속 열처리 공정 후 Al_2O_3 박막의 패시베이션 특성은 향상되었으며, 이는 Al_2O_3 박막의 음고정전하가 증가하고 계면 결함 밀도는 감소하였기 때문으로 판단된다. 후속 열처리 공정을 거친 Al_2O_3 박막에 대한 음고정전하를 정량적으로 평가하기 위해서 이를 이용하여 MOS 소자를 제작하고 C-V 특성을 분석하였다. C-V 특성 곡선으로부터 얻어진 V_{FB}와 EOT 값들부터 후속 열처리 공정 후 Al_2O_3 박막의 음고정전하는 2.5×10^{12} cm^{-2}으로 계산되었다. 이는 본 연구에서 보고하는 Al_2O_3 박막 공정이 고효율 N-type 실리콘 태양전지의 패시베이션 공정에 효과적으로 적용 가능하다는 것을 의미한다.

References

[1] H.C. Jung, Y.K. Paek, H.H. Kim, J.H. Eum, K. Choi, H.-T. Kim and H.S. Chang, "Formation of lotus surface structure for high efficiency silicon solar cell", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 20[1] (2010) 7.

[2] K.-H. Lee, "A study on the surface characteristics of diamond wire-sawn silicon wafer for photovoltaic application", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 21[6] (2011) 225.

[3] A.W. Blakers and M.A. Green, "20% efficiency silicon solar cells", Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 215.

[4] A.F.B. Braga, S.P. Moreira, P.R. Zampieri, J.M.G. Bacchin and P.R. Mei, "New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92 (2008) 418.

[5] K.T. Li, X.Q. Wang, P.F. Lu, J.N. Ding and N.Y. Yuan, "Influence of the microstructure of n-type Si : H and passivation by ultrathin Al_2O_3 on the efficiency of Si radial junction nanowire array solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 128 (2014) 11.

[6] H.-P. Wang, T.-Y. Lin, M.-L. Tsai, W.-C. Tu, M.-Y. Huang, C.-W. Liu, Y.-L. Chueh and J.-H. He, "Toward Efficient and Omnidirectional n-Type Si Solar Cells: concurrent improvement in optical and electrical characteristics by employing microscale hierarchical structures", ACS Nano 8[3] (2014) 2959.

[7] M.A Green, J. Zhao, A. Wang and S.R. Wenham, "Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65 (2001) 9.

[8] M.-I. Jeong and C.-J. Choi, "Passivation properties of SiN_x and SiO_2 thin films for the application of crystalline Si solar cells", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24[1] (2014) 1.

[9] Armin G Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review", Prog. Photovoltaics 8[5] (2000) 473.

[10] G. Dingemans and W.M.M. Kessels, "Status and prospects of Al_2O_3-based surface passivation schemes for silicon solar cells", J. Vac. Sci. Technol. A 30 (2012) 040802.

[11] Steven M. George, "Atomic Layer Deposition: An Overview", Chem. Rev. 110 (2010) 111.

[12] M.D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam and S.M. George, "Low-temperature Al_2O_3 atomic layer deposition", Chem. Mater. 16 (2004) 639.

[13] B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, J. Schmidt, R. Brendel and W.M.M. Kessels, "Surface passivation of phosphorus-diffused n+-type emitters by plasma-assisted atomic-layer deposited Al_2O_3", Phys. Status Solidi RRL 6[1] (2012) 4.

[14] B. Vermang, A. Rothschild, A. Racz, J. John, J. Poortmans, R. Mertens, P. Poodt, V. Tiba and F. Roozeboom, "Spatially separated atomic layer deposition of Al_2O_3, a new option for high-throughput Si solar cell passivation", Prog. Photovoltaics 19[6] (2011) 733.

[15] P. Saint-Cast, D. Kania, M. Hofmann, J. Benick, J. Rentsch and R. Preu, "Very low surface recombination velocity on p-type c-Si by high-rate plasma-deposited aluminum oxide", Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 151502.

[16] G. Dingemans, A. Clark, J.A. van Delft, M.C.M. van de Sanden and W.M.M. Kessels, "Er^{3+} and Si luminescence of atomic layer deposited Er-doped Al_2O_3 thin films on Si(100)", J. Appl. Phys. 109 (2011) 113107.

[17] C.-J. Choi, M.-G. Jang, Y.-Y. Kim, M.-S. Jeon, B.-C. Park, S.-J. Lee, R.-J. Jung, H.-D. Yang, M. Chang and H.-S. Hwang, "Effects of high-pressure hydrogen post-annealing on the electrical and structural properties of the Pt-Er alloy metal gate on HfO_2 film", Electrochem. Solid State Lett. 9 (2006) G228.

[18] M. Tapajna, K. Husekova, J.P. Espinos, L. Harmatha and K. Frohlich, "Precise determination of metal effective metal work function and fixed charge in MOS capacitors with high-k dielectric", Mater. Sci. Semicond. Process. 9 (2006) 969.

[19] D. Lei, X. Yu, L. Song, X. Gu, G. Li and D. Yang, "Modulation of atomic-layer-deposited Al_2O_3 film passivation of silicon surface by rapid thermal processing", Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 052103.

www.kci.go.kr