

고효율 결정질 실리콘 태양전지 적용을 위한 실리콘 산화막 표면 패시베이션

전민한¹, 강지윤¹, Nagarajan Balaji², 박철민², 송진수³, 이준신^{1,a}

¹ 성균관대학교 정보통신대학

² 성균관대학교 에너지과학과

³ 신라대학교 에너지융합공학부

A Review on Silicon Oxide Surface Passivation for High Efficiency Crystalline Silicon Solar Cell

Minhan Jeon¹, Jiyeon Kang¹, Nagarajan Balaji², Cheolmin Park², Jinsoo Song³, and Junsin Yi^{1,a}

¹ College of Infomation and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

² Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

³ Division of Energy Convergence Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received April 4, 2016; Revised May 4, 2016; Accepted May 13, 2016)

Abstract: Minimizing the carrier recombination and electrical loss through surface passivation is required for high efficiency c-Si solar cell. Usually, SiN_x, SiO_x, SiON_x and AlO_x layers are used as passivation layer in solar cell application. Silicon oxide layer is one of the good passivation layer in Si based solar cell application. It has good selective carrier, low interface state density, good thermal stability and tunneling effect. Recently tunneling based passivation layer is used for high efficiency Si solar cell such as HIT, TOPCon and TRIEX structure. In this paper, we focused on silicon oxide grown by various the method (thermal, wet-chemical, plasma) and passivation effect in c-Si solar cell.

Keywords: Passivation, Chemical passivation, Plasma growth, Silicon oxide

1. 서론

지난 10년간 실리콘 웨이퍼를 기반으로 하는 태양전지 기술들은 전체 산업의 약 90% 이상을 차지하였다. 지속적인 실리콘 태양전지의 발전상황에서 효율증가와

생산비용에서 실리콘이 차지하는 비중을 줄이기 위해 웨이퍼 1장을 생산하는데 드는 실리콘 사용량을 약 5 g/Wp까지 크게 감소시켰다 [1]. 웨이퍼 두께의 감소경향은 2026년까지 약 100 μm까지 줄어들 것으로 예측되고 있다 [2]. 웨이퍼 두께와 제조비용의 감소에 따른 비용효과를 증가시키기 위해서는 새로운 기술개발을 통해 공정방법 및 제조가 간단하면서도 고효율을 달성할 수 있는 태양전지를 개발하는 것이 태양전지 연구의 핵심이라 할 수 있다.

고효율 태양전지를 제작하기 위해서는 광생성된 캐

a. Corresponding author; junsin@skku.edu

리어의 전기적 손실의 최소화를 통해 소수 캐리어의 lifetime이 개선되어야 하고, 태양전지에 입사되는 빛에 대한 광학적 손실을 최대한 줄여야 한다. 소수 캐리어의 lifetime을 개선하기 위한 방법으로는 표면 passivation을 통해서 광생성된 캐리어의 표면 재결합을 최소화해야 하며, 반사 방지막(anti-reflection coating)을 통해 실리콘 웨이퍼에서의 빛 반사로 인한 손실을 최대한 줄여야 한다. 현재 결정질 실리콘 표면에서의 광학적 손실에 대한 부분 [3]은 어느 정도 연구가 진행되어 있는 상황이므로, 이제는 전기적 손실을 줄이는 것이 더욱 의미있는 연구가 되리라 판단된다. 이 논문에서는 결정질 실리콘을 기반으로 하는 고효율 태양전지를 위한 실리콘 산화막 표면 passivation에 대하여 관련 연구들을 정리하였다.

소재 비용의 절감을 위해 박형화 된 웨이퍼의 사용에 발맞추어 고효율 태양전지를 위한 실리콘 웨이퍼 표면의 전기적 손실저감은 중요한 요소로 떠오르고 있다. 실리콘 웨이퍼가 얇아질수록 표면 passivation이 더욱 중요해 지는 이유는 아래 수식 (1)과 그림 1에서 확인할 수 있듯 웨이퍼 두께 W 가 줄어들수록 표면 재결합 속도 SRV (surface recombination velocity)가 더 줄어들어야 같은 수준의 effective lifetime (τ_{eff})가 달성이 가능하기 때문이다.

$$\frac{1}{\tau_{effective}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{SRV_{front} + SRV_{rear}}{W} \quad (1)$$

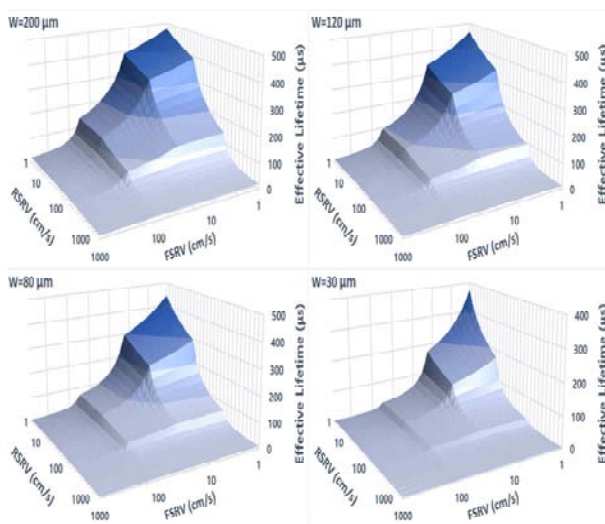


Fig. 1. Effective lifetime (τ_{eff}) trend analysis by front, rear-side surface recombination velocity (SRV) and wafer thickness (W).

이 전기적 손실을 줄이기 위해서는 실리콘 계면의 화학적 passivation과 passivation 박막 내에 포함된 charge의 극성을 이용한 field effect passivation의 두 가지의 방법으로 실리콘 계면에서의 재결합 손실을 최소화 할 수 있다.

화학적 passivation은 실리콘의 dangling bond를 포화시켜주어 표면 결함을 줄여주어서 n-type 실리콘과 p-type 실리콘 기반 태양전지의 성능을 효과적으로 개선시킬 수 있다. 일반적으로 passivation 막으로는 실리콘 질화막 (SiN_x), 실리콘 산화막 (SiO_x) 또는 알루미늄 (AlO_x)를 사용하고 있으며, 추가적으로 N_2/H_2 분위기에서 열처리를 통해 수소가 dangling bond와 결합하여 표면결함을 줄이는 방법을 사용하고 있다.

Field effect passivation은 전자나 정공 둘 중 한 전하가 계면에서의 positive charge 혹은 negative charge와 반발하는 원리로 재결합을 방지하는 것이다. n-type 실리콘 태양전지의 경우 정공은 전면으로 흐르며 전면의 negative charge는 전기적 흐름을 향상시킨다. 반면에 전면이 positive charge일 경우에는 반대로 작용하여 효율 저하로 이어지게 된다. P-type 실리콘 기반 태양전지의 경우, 전면의 positive charge와 후면의 negative charge 구조가 앞의 경우와 같은 원리로 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

실리콘 질화막은 높은 charge density를 가지고 있어 단결정 실리콘과 다결정 실리콘을 효과적으로 passivation 할 수 있으며 이미 태양전지 산업에 널리 적용되고 있으며, 최근에는 n-type 실리콘 태양전지의 p+ 에미터에 적용하기 위해 negative charge density를 가진 AlO_x 가 고효율 태양전지의 passivation 방법으로 사용되고 있다 [4].

2. 실험 방법

실리콘 산화막인 thermal SiO_2 성장을 위해 tube furnace를 이용하여 고온도 산소 분위기에서 진행되는 건식 산화 공정과 수증기를 공급하여 반응하는 습식 산화를 이용하였으며, 습식 산화법에 비해 건식 산화법은 산화막 성장 속도는 느리지만 조밀성이 높고 막질이 더 우수한 특성을 가지고 있다.

Chemical 용액을 이용한 실리콘 산화막은 산소 원자가 포함된 HNO_3 , H_2SO_4 , DI-Water, H_2O_2 와 같은 용액과 실리콘 웨이퍼가 반응하여 1~2 nm 두께의 얇은 막이 형성된다. 자연 산화막 제거를 위해 10% HF

처리를 해준 후, chemical 용액의 온도를 상승시켜 실리콘과 반응을 용이하게 한다.

Plasma를 이용한 산화막 성장은 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비에서 O₂, N₂O 또는 CO₂ 가스들의 plasma를 이용하여 온도, 압력, plasma 파워를 조절하여 성장을 시킨다. Plasma를 이용하여 형성된 산화종들과 실리콘 웨이퍼 표면의 실리콘 원자들의 반응으로 실리콘 웨이퍼 계면 쪽으로 산화막이 성장하게 된다 [5].

각각의 방법으로 성장시킨 산화막은 Ellipsometry를 이용하여 두께 측정을 하고, C-V 측정을 통하여 D_{it} (interface state density)를 계산하였다. Lifetime 및 iV_{OC} (Implied V_{OC}) 측정을 위해 tester (WCT-120)를 이용하였다. 실리콘 산화막의 두께는 thermal SiO₂의 경우 10 nm 성장시켜 특성을 측정하였고, chemical 및 plasma를 이용한 실리콘 산화막의 두께를 터널링 효과를 위해 2 nm 이하로 성장시켜 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Thermal SiO₂

Thermal oxidation 방법으로 성장시킨 실리콘 산화막과 결정질 실리콘 사이의 훌륭한 계면 특성은 태양전지의 높은 효율을 가져온다 [6,7]. Thermal SiO₂는 열처리 후 낮은 SRV 특성을 가진다 [7-9]. 열처리 과정에서의 수소가 전기적으로 활성화된 결함들을 10¹⁰ cm⁻²eV⁻¹ 수준의 D_{it}와 10¹⁰~10¹¹ cm⁻² 범위의 fixed charge를 가지도록 passivation 해주어 SRV가 낮아지게 된다 [7,10]. 또한 태양전지의 후면에서 SiO₂/Al을 순서대로 적층시킨 구조는 near-band-gap photon을 위한 훌륭한 반사체로 작용하고, 빛을 효과적으로 가둠으로써 태양전지 셀의 단락전류를 향상시켜준다.

M. Kerr의 연구팀은 FZ (float-zone) 웨이퍼를 사용하여 3 cm/s 보다 낮은 수준의 S_{eff} (effective surface recombination velocity)를 얻었고 [11], CZ 웨이퍼를 사용하였을 때에는 20 cm/s 보다 낮은 S_{eff}를 얻을 수 있었으며, 캐리어의 표면 농도가 증가할수록 계면에 많은 결함을 가지고 있으므로 SRV가 증가함을 보여주었고, 그에 대한 값을 그래프로 정리하여 그림 2에 나타내었다 [12]. Zhao의 연구팀은 PERL

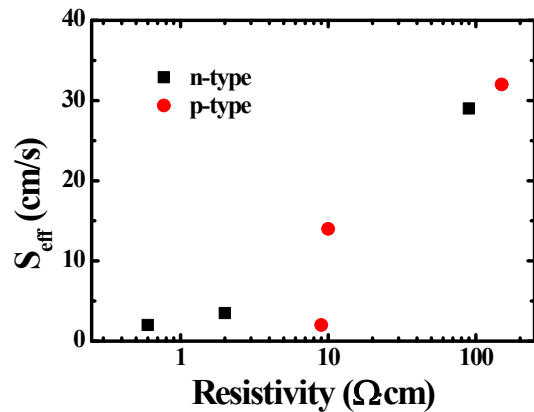


Fig. 2. Effective surface recombination velocity of both n-type (phosphorus) and p-type (boron) base as resistivity.

(passivated emitter rear locally diffused) cell 구조의 실리콘 산화막 passivation을 통해 24.7%의 고효율을 달성하였지만 [13], thermal oxidation은 고온, 장시간을 요구하므로 요즘 태양전지 산업의 대량생산에서는 널리 쓰이지 않는 추세이다.

3.2 Wet chemical을 이용한 산화막

케미컬 용액을 사용하여 형성한 매우 얇은 습식 실리콘 산화막은 실리콘 표면의 dangling bond를 감소시키고 동시에 인이 도핑된 비정질 실리콘과 junction을 형성하여 선택적 캐리어의 흐름을 방해하지 않도록 하여 셀의 효율을 증가시키는 중요한 요소이다. 2013년 Fraunhofer ISE에서는 질산을 이용한 1~2 nm의 실리콘 산화막과 인이 도핑된 비정질 실리콘을 기반으로 한 TOPCon (tunnel oxide passivated contact) 구조에서 후면의 실리콘 표면이 효과적으로 passivation 되었으며 선택적 캐리어의 터널링으로 23%의 효율과 710 mV 이상의 V_{OC} (open circuit voltage)를 얻었다 [14]. 또한 Silevo에서는 1.5 nm 두께의 실리콘 산화막을 passivation과 터널링 효과를 위해 n-type 실리콘 웨이퍼 전, 후면에 적용한 TRIEX cell을 제작하였다. ~4×10¹⁰ cm⁻²의 낮은 D_{it}를 가지며 이는 셀의 높은 V_{OC}와 온도 계수를 갖게 한다 [15].

기존의 결정질 실리콘 태양전지에도 산화막을 계면에 적용하여 태양전지의 성능을 향상시키는 방법이 연구되었다. (n+/n/p+) 구조에 SiO_x/SiN_x 적층 passivation 후 750°C에서 30초 동안 소성 과정을 거쳤을 때 실리콘

산화막이 없는 경우보다 좋은 passivation 결과를 얻었다. 그러나 소성 과정을 거치지 않은 경우, passivation 효과가 좋지 않았다 [16].

2009년 Nicholas E. Grant의 연구팀은 2 step으로 질산의 농도를 다르게 하여 실리콘 산화막의 두께를 증가시켰다.

1 step에서는 120°C에서 10분 동안 40 wt% 질산과 반응시키며 산화막의 두께는 ~1 nm 정도 자랐고, 더 이상 성장하지 않았다. 2-step에서는 1-step에서 기른 실리콘 산화막에 68 wt%의 농도를 가진 질산에서 2~4 시간 더 반응시키면 두께가 3~7 nm로 증가하였다. 그 후 높은 온도에서 N₂ 분위기 열처리를 해주었을 때 2-step 방법이 SRV가 더 낮은 결과를 나타냈다 [17]. Wet chemical oxidation 실리콘 산화막은 또한 heterojunction 태양전지에서 적용하여 자연 산화막과 wet-chemical 산화막의 D_{it}와 fixed charge를 비교 분석하였다. 그 결과 화학적으로 전 처리를 해주거나 산화막을 형성시켜 주었을 때 공기 중에서 산화시켰을 때 보다 D_{it}가 뚜렷하게 개선되었고, positive fixed charge는 10¹¹ cm⁻² 이상 포함되는 것으로 나타났다 [18]. 뿐만 아니라 과산화수소수 혹은 질산으로 형성한 실리콘 산화막은 비정질 실리콘을 증착할 때 epitaxial growth를 방지해준다. 이 때 과산화수소로 성장된 실리콘 산화막일 경우 minority carrier lifetime이 더 향상되었고 implied V_{oc} 또한 ~714 mV로 더 높았다 [19].

위에서 언급했던 wet chemical을 이용하여 성장시킨 실리콘 산화막을 적용시킨 다양한 태양전지의 특성과 특이사항을 표 1에 정리하였고, 실리콘 산화막 유무에 따른 각 셀들의 효율 차이를 비교하여 그림 3에 그래프로 나타내었다.

위의 연구들을 바탕으로 하여 n-type 실리콘 웨이퍼에 질산, 황산과 과산화수소, 탈이온수를 사용하여 실리콘 산화막을 형성한 후 인 도핑된 비정질 실리콘을 증착하여 그에 대한 특성을 측정하였다. 용액 종류와 후속 공정에 따라 특성이 변화하였고 그에 대한 결과를 그림 4에 나타내었다.

3.3 Plasma를 이용한 산화막

Plasma를 이용하여 산화막 성장을 하게 되면 웨이퍼 표면에 plasma damage를 입게 되지만 furnace를 이용한 산화막 성장 보다 저온에서 공정이 이루어지고, 또한 공정시간이 짧고 두께 조절이 용이하다는 장점을

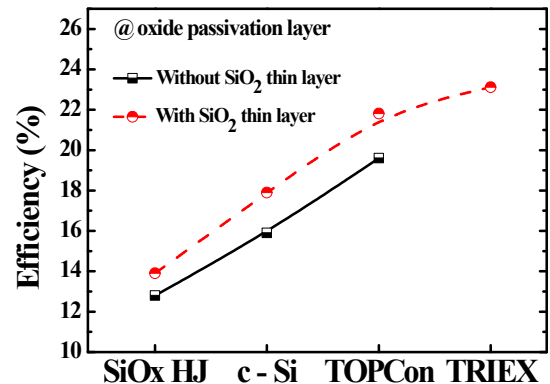


Fig. 3. Solar cell efficiency trend with various structure using wet-chemical oxide passivation layer.

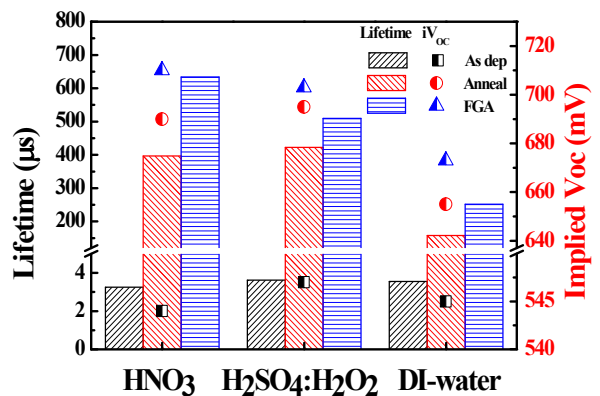


Fig. 4. Compare film properties according to the solution type and subsequent heat treatment.

가지고 있다. 또한 웨이퍼의 한 면만 선택적으로 성장 이 가능하여 필요한 부분에만 산화막을 성장시킨 후 바로 다음 공정이 진행가능하다는 장점이 있다.

Plasma를 이용한 산화막 성장은 크게 plasma power와 웨이퍼 온도의 영향을 받게 되는데, 특히 plasma power에 큰 영향을 받는다. Plasma power가 증가함에 따라서 웨이퍼로 침투하는 산화종들이 많아지게 되어 산화막 성장률이 증가하게 된다 [5,20]. Plasma 공정시간이 길어질수록 성장률이 떨어지다가 어느 정도 두께에 이르면 크게 증가하지 않고 일정해진다 [20,21]. 하지만 그림 5와 같이 plasma power가 증가함에 따라 D_{it} 특성은 1×10¹⁰~10¹¹ cm⁻²eV⁻¹ 정도로 plasma 파워가 증가함에 따라 D_{it} 값도 커지게 되는

Table 1. Characteristics in different solar cell structure applied wet-chemical oxidation.

Cell Structure	V _{oc} (mV), Efficiency (%)	Effect of SiO _x
SiO _x HJ cell	683	Prevent epitaxial growth of a-Si
	13.9	
c-Si solar cell	627	Boron emitter passivation with SiN _x
	17.9	
TRIEX	739	Interface passivation and carrier tunneling
	23.12	
TOPCon	690.8	Interface passivation and carrier tunneling
	21.81	

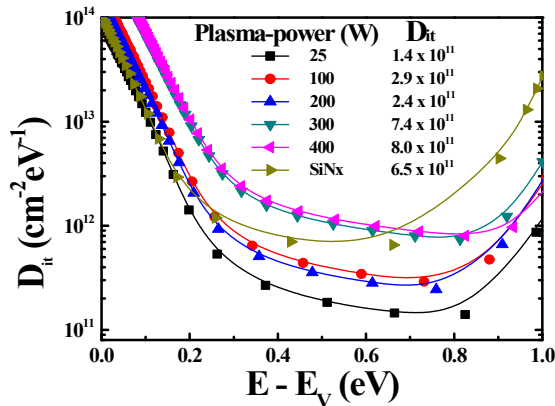


Fig. 5. D_{it} characteristic of silicon oxide in different plasma power.

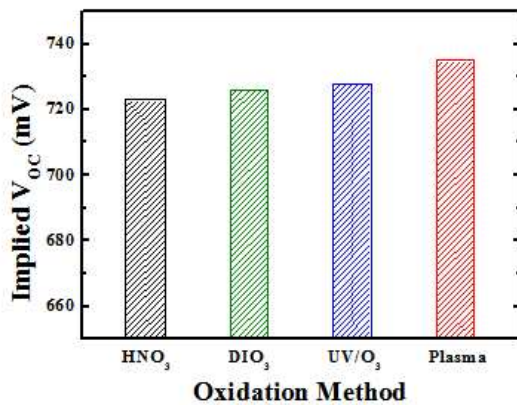


Fig. 6. Implied V_{oc} characteristic of silicon oxide in various oxidation method based on tunnel oxide.

단점이 있다. N₂O 가스를 이용한 plasma 산화막의 경우 plasma power가 증가할수록 N의 함량이 늘어나

(Si-)₃N, (Si-)₂N-O 같은 결합이 산화막 표면에서 발견된다 [22].

최근에는 chemical 산화법으로 성장시킨 아주 얇은 산화막을 TOPCon 구조의 태양전지에 적용하여 그림 6과 같이 iV_{oc} 720~730 mV 정도를 얻었고, 이를 바탕으로 태양전지를 제작하여 효율 24~25% 기록하였다 [23-25]. Plasma를 이용한 산화막 또한 그림 6에서 볼 수 있듯이 iV_{oc} 730 mV 이상의 값을 얻을 수 있으면서 선택적으로 원하는 부분에만 산화막 성장이 가능하므로 plasma를 이용한 산화막 또한 고효율 태양전지 제작에 유용할 것으로 본다.

4. 결론

실리콘 산화막의 thermal oxidation, chemical oxidation, plasma oxidation에 대한 연구 결과들을 정리하였다. 위의 방법들로 성장시킨 실리콘 산화막들은 1×10¹⁰~10¹¹ cm⁻²eV⁻¹ 정도의 D_{it} 값을 가지고 있으면서, 표면 passivation을 통한 캐리어 재결합 저하, 터널링 효과를 통한 캐리어 수집 향상으로 wet chemical oxidation을 통한 실리콘 산화막은 최대 719 mV의 iV_{oc}를 얻었고, plasma를 이용한 실리콘 산화막은 iV_{oc} 738 mV 정도로 나타났으며, Thermal SiO₂ 만을 이용했을 때에는 iV_{oc} 705 mV 정도로 나타났다. 따라서 터널링 효과를 이용한 산화막의 이용으로 보다 고효율의 태양전지 제작이 가능할 것이다.

감사의 글

This work was supported by the Global Excellent Technology Innovation of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP), granted financial resource from the Ministry of Trade, Industry and Energy, Republic of Korea (No. 20135020910050).

REFERENCES

[1] G. Fisher, M. R. Seacrist, and R. W. Standley, *Proc. of the IEEE*, **100**, 1454 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JPROC.2012.2189786>]
[2] ITRPV Working Group, *International Technology Roadmap for Photovoltaic*, **7** (2016).

- [3] H. Kumar, *Royal Society of Chemistry*, **4**, 3779 (2013).
- [4] B. Hoex, *J. Appl. Phys.*, **104**, 113703 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3021091>]
- [5] A. K. Ray, *Thin Solid Films*, **84**, 389 (1981).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90174-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(81)90174-7)]
- [6] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Prog. Photovoltaics*, **16**, 317 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.814>]
- [7] J. Benick, K. Zimmermann, J. Spiegelman, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Prog. Photovolt Res. Appl.*, **19**, 361 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1020>]
- [8] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1363 (1989).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.101596>]
- [9] S. Mack, A. Wolf, A. Walczak, B. Thaidigsmann, E. Allan Wotke, J. J. Spiegelman, R. Preu, and D. Biro, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 2570 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.002>]
- [10] W. D. Eades and R. M. Swanson, *J. Appl. Phys.*, **58**, 4267 (1985). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.335562>]
- [11] M. J. Kerr and A. Cuevas, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 35 (2002).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/17/1/306>]
- [12] H. Sai, R. Imai, N. Yamamoto, T. Ishiwata, K. Arafune, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi, *Proc. of the 21st EUPVSEC*, Dresden, 2006, p. 915
- [13] J. Zhao, *Progress in Photovoltaics*, **7**, 471 (1999).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(199911/12\)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(199911/12)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7)]
- [14] F. Feldmann, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **120**, 270 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.017>]
- [15] J. B. Heng, *IEEE Journal of Photovoltaics*, **5**, 82 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2360565>]
- [16] V. D. Mihailetschi, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 063510 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2870202>]
- [17] N. E. Grant, *Proc. of 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Hamburg, Germany, 2009) p. 1676-1679.
- [18] W. Lu, *Energy Procedia*, **55**, 805 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.063>]
- [19] T. Oikawa, *Current Appl. Phys.*, **15**, 1168 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.07.004>]
- [20] J. W. Lee, Y. Li, and S. M. Sze, *WSEAS Trans. Electron*, **1.1**, 72 (2004).
- [21] A. Masuda, *Appl. Surf. Sci.*, **81**, 277 (1994).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90284-4](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(94)90284-4)]
- [22] B. C. Smith and H. H. Lamb, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7635 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.367881>]
- [23] F. Feldmann, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **131**, 100 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.039>]
- [24] A. Moldovan, *Energy Procedia*, **55**, 834 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.067>]
- [25] A. Moldovan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **142**, 123 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.048>]