



[2017-12-PV-005]

# 고효율 결정질 실리콘 태양전지 적용을 위한 p타입 에미터 표면의 전계 효과를 이용한 실리콘 산화막 패시베이션

박수영<sup>1)</sup> · 심경배<sup>1)</sup> · 한상욱<sup>1)</sup> · 안시현<sup>1)</sup> · 박철민<sup>2)</sup> · 조영현<sup>1)</sup> · 김현후<sup>3)</sup> · 이준신<sup>1)</sup>\*

## Passivation of Plasma Oxidized SiO<sub>x</sub> Layer Using Field Effect on p-type Emitter Surface for High Efficiency c-Si Solar Cell Application

Sooyoung Park<sup>1)</sup> · Gyungbae Shim<sup>1)</sup> · Sanguk Han<sup>1)</sup> · Shihyun Ahn<sup>1)</sup> · Cheolmin Park<sup>2)</sup> · Younghyun Cho<sup>1)</sup> · Hyunhoo Kim<sup>3)</sup> · Junsin Yi<sup>1)</sup>\*

Received 22 May 2017 Revised 27 November 2017 Accepted 29 November 2017

**ABSTRACT** The surface passivation is one of the crucial steps to achieve high conversion efficiencies in c-Si solar cells. A thermally stable thin film with a negative charge (for p-type surface) passivation layer is required to develop a good front passivation suitable for n-type c-Si solar cells. Silicon suboxide (SiO<sub>x</sub>) layer using PECVD provides a good passivation layer which has low temperature process and charge control in thin-film layer. In this paper, a PECVD stack layer consisting of SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> was employed for front side passivation. The optimal refractive index of SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> were found by varying the silane (SiH<sub>4</sub>), ammonia (NH<sub>3</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) gas ratio for decrease optical loss.  $-1.71 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  of negative charge ( $Q_f$ ) and  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  of  $D_{it}$  (interface trap density) were obtained at 10 nm thick SiO<sub>x</sub> thin-film. With this optimized SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub> stack layer on p<sup>+</sup> surface wafer using PECVD, the effective lifetime of 280 μs and implied  $V_{OC}$  of 690 mV were achieved. It is expected that the efficiency of the n-type silicon solar cell can be improved by applying the optimized SiO<sub>x</sub> condition to the front passivation layer.

**Key words** Silicon oxide(실리콘 산화막), Negative charge(음전하), Plasma oxidation(플라즈마 산화법), Passivation(표면 패시베이션)

### 1. 서론

PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

- 1) College of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University
- 2) Department of Energy Science, Sungkyunkwan University
- 3) Department of Display Engineering, Doowon Technical University

\*Corresponding author: junsin@skku.edu

Tel: +82-31-290-6571 Fax: +82-31-290-6570

를 이용해 증착한 실리콘 질화막(SiN<sub>x</sub>:H)은 태양전지 제작에 있어 반사방지막(Anti-reflection coating layer)과 표면 passivation layer로 사용할 수 있다. 반사방지막과 passivation 뿐만 아니라 전기적 광학적으로 우수한 특성을 가지고 있는 SiN<sub>x</sub>는 실제 p-type 태양전지용 전면 passivation으로 널리 사용되었다<sup>[1-3]</sup>. 하지만 light induce degradation이 없고, metal 불순물에 의한 영향을 적게 받는 물성적으로 p-type 보다 유리한 n-type 웨이퍼의 전

면 boron emitter상의 passivation으로는 positive charge를 가지는 SiN<sub>x</sub>는 적합하지 않다. n-type 태양전지의 경우 전면에서 minority 캐리어인 정공을 수집하는데 positive charge를 가지는 SiN<sub>x</sub>를 사용할 경우 쿨롬 척력(coulomb repulsive force)에 의해 정공의 수집이 어려워지고 재결합이 증가하여 V<sub>oc</sub> 및 J<sub>sc</sub>가 감소하여 효율의 감소를 유발한다. 따라서 p-type emitter 표면의 passivation 으로는 positive charge를 띠는 SiN<sub>x</sub>가 아닌 negative charge를 가지는 다른 passivation 물질을 사용하여야 한다.

본 연구에서는 n-type 결정질 실리콘 태양전지 boron emitter의 passivation으로 적합한 negative charge를 가지는 SiO<sub>x</sub> layer를 증착하여 특성을 분석하여 최적화 연구를 수행하였다. 이를 위해 SiO<sub>x</sub> layer가 증착될 때 전구체(precursor)가 되는 SiH<sub>4</sub>와 N<sub>2</sub>O 가스비에 따른 굴절률과 계면에서의 defect인 D<sub>it</sub>, layer의 charge 및 lifetime을 측정하여 n-type 결정질 실리콘 태양전지에 적용하기 위한 negative charge SiO<sub>x</sub> layer의 특성을 분석하였다.

## 2. 관련 이론

### 2.1 Passivation mechanism of SiO<sub>x</sub>

표면 passivation으로 bulk lifetime degradation을 극복하기 위해, PECVD에 의한 저온 SiO<sub>x</sub> 증착에 대한 많은 연구가 이루어져왔다<sup>[4-6]</sup>. 일반적으로 좋은 표면 passivation을 유도하는 두 가지 메커니즘이 있다<sup>[7]</sup>. (i) 계면에서 D<sub>it</sub>의 감소 (ii) field effect passivation; 즉, passivation 층에 고정된 전하(Q<sub>f</sub>)를 줌으로써 하나의 캐리어 유형의 강력

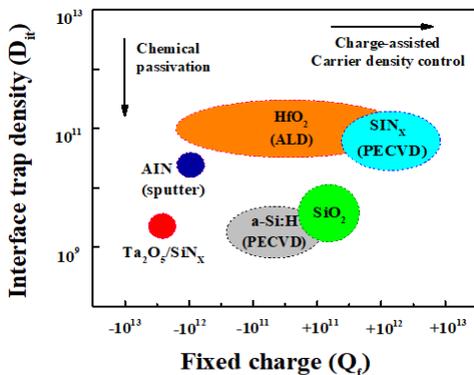


Fig. 1. Different passivation materials according to Q<sub>f</sub> and D<sub>it</sub>

한 감소를 가져온다. 이러한 메커니즘 또는 이 둘의 조합은 낮은 표면 재결합 속도를 유도한다<sup>[8]</sup>. Fig. 1은 PECVD 혹은 sputter 등을 이용하여 증착할 수 있는 passivation material의 종류를 D<sub>it</sub>와 Q<sub>f</sub> 별로 분류한 것이다. SiO<sub>2</sub>의 전형적인 값은 D<sub>it</sub> = 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> 및 Q<sub>f</sub> = 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>이고 SiN<sub>x</sub>의 경우 D<sub>it</sub> = 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> 및 Q<sub>f</sub> = 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>이다.

일반적으로 plasma를 이용한 산화막은 Q<sub>f</sub> 기준으로 neutral 영역에 위치하는데, 최근 PECVD를 이용하여 charge injection이나 두께 가변을 통해 Fig. 2와 같이 negative charge를 가지는 SiO<sub>x</sub> 막을 증착하는 실험이 진행되어졌다<sup>[9,10]</sup>.

이러한 방법은 웨이퍼 표면에 plasma damage로 인해 표면 defect이 증가하지만, furnace를 이용한 thermal oxidation 보다 저온에서 공정이 이루어지고, 공정시간이 짧을 뿐만 아니라 두께 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 웨이퍼의 한 면만 선택적 증착이 가능하며 필요한 부분에만 산화막을 증착시키므로 process step을 줄일 수 있어, 공정시간의 단축과 비용절감의 효과를 볼 수 있다. 따라서 plasma damage를 최소한으로 하여, negative charge를 가지는 plasma oxidation은 보론 도핑 표면상의 passivation 효과의 향상 또한 기대할 수 있다.

## 3. 실험방법 및 결과

### 3.1 실험방법

모든 실험은 single PECVD를 이용한 증착을 기반으로 진

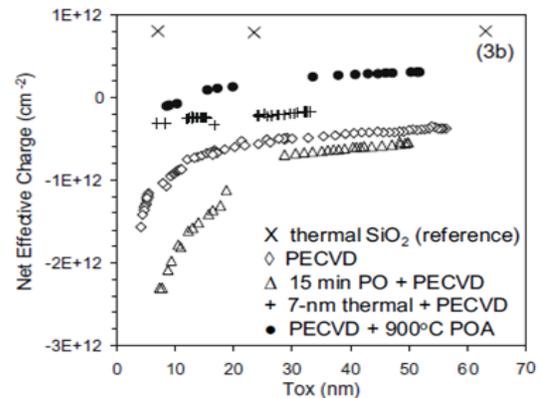


Fig. 2. Net oxide charge plotted versus oxide thickness; n-type substrates and Al-gates

행되었다. 이 장비의 고주파 발전기의 발전주파수는 13.56 MHz 이며 최대 출력은 600W 이다. 막이 증착되는 동안 반응 가스의 양을 조절하기 위해 MFC(Mass flow controller)를 사용하였다. Plasma를 이용한 산화막 증착은 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 또는 CO<sub>2</sub> 가스들을 plasma를 이용하여 형성된 산화중들과 SiH<sub>4</sub> 가스의 실리콘 원자들의 결합으로 산화막이 증착된다. 본 실험에서는 RCA(SC1 / SC2) cleaning 후 HF에 dipping 하여 native oxide를 제거한 n-type 반도체 급과, p-type solar grade 웨이퍼에 SiH<sub>4</sub>와 N<sub>2</sub>O 가스를 이용하여 산화막을 증착하였다. 반도체 급 웨이퍼는 Table 1에서 볼 수 있듯이 SiH<sub>4</sub> 유량을 15 sccm, 기판 온도 400°C 그리고 압력을 1 Torr로 고정한 조건에서 N<sub>2</sub>O 유량을 100 sccm에서 600 sccm으로 가변하여 증착이 진행되었다. 이후 SiH<sub>4</sub>과 N<sub>2</sub>O 가스비를 고정시키고 두께와 RF-power를 가변 한 실험도 진행하였다. 증착한 막의 두께와 굴절률은 엘립소미터로 파장 600nm에서 측정 하였고, evaporator를 통해 알루미늄을 증착하여 상온에서 gate bias sweep이 10V~-10V인 고주파 C-V 측정을 진행하였다. C-V curve를 통해 막의 charge와 D<sub>it</sub>를 확인하였다. 또한 solar grade 웨이퍼에는 SiO<sub>x</sub>의 상부층으로 SiN<sub>x</sub>를 capping하여 QSSPC(WCT-120)를 통해 lifetime과 implied Voc를 측정하여 최적화 실험을 진행하였다.

### 3.2 결과 및 고찰

Fig. 3a는 가스비 조건에 따른 막의 증착률과 굴절률의 변화 곡선이다. 막의 굴절률과 증착률 확인을 위한 엘립소미터 측정과 C-V curve, D<sub>it</sub> 측정을 위한 증착은 모두 n-type 반도체급 웨이퍼 상에 진행되었다. 또한 반도체급

Table 1. SiO<sub>x</sub> layer deposition conditions for optimization using PECVD

| RF power (W) | Pressure (Torr) | SiH <sub>4</sub> (sccm) | N <sub>2</sub> O (sccm) |
|--------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 100          | 1               | 15                      | 100                     |
|              |                 |                         | 200                     |
| 300          |                 |                         |                         |
| 400          |                 |                         |                         |
| 500          |                 |                         |                         |
| 600          |                 |                         |                         |

이퍼의 증착률을 바탕으로 solar grade 웨이퍼에 증착하였을 때 증착률 차이는 N<sub>2</sub>O 유량이 증가할수록 증착률이 감소하다가 500 sccm 이상의 유량에서 부터는 saturation 되었고, 굴절률은 유량의 증가에 따라 증가하다가 SiH<sub>4</sub> 15 sccm, N<sub>2</sub>O 500 sccm 조건에서 굴절률 1.46을 나타냈으며 그 이상의 유량에서는 감소하였다. 또한 Fig. 3b에서는 C-V 측정을 통한 막의 D<sub>it</sub> 계산 값을 나타내고 있으며 굴절률 1.46 조건이 5×10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> 수준으로 가장 낮은 D<sub>it</sub> 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

가장 낮은 D<sub>it</sub> 값을 가지는 가스 비 SiH<sub>4</sub> 15 sccm, N<sub>2</sub>O 500 sccm 조건으로 RF-power를 100에서 300 W substrate temperature 100°C에서 300°C까지 가변 한 실험을 진행하였다. 증착된 막은 1.0MHz에서의 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 구조에 대한 C-V 측정을 통해 V<sub>FB</sub> 값으로 charge의 변화와 D<sub>it</sub> 값을 계산하여 기존의 SiN<sub>x</sub> 막과 비교하였다. Fig. 4의 C-V curve를 보면, 100W 와 200W에서는 (-)의 V<sub>FB</sub> 값을 나타내지만 300W에서는 0.4V로 neutral에 근사하지만 파워가 증가함에 따라 negative charge

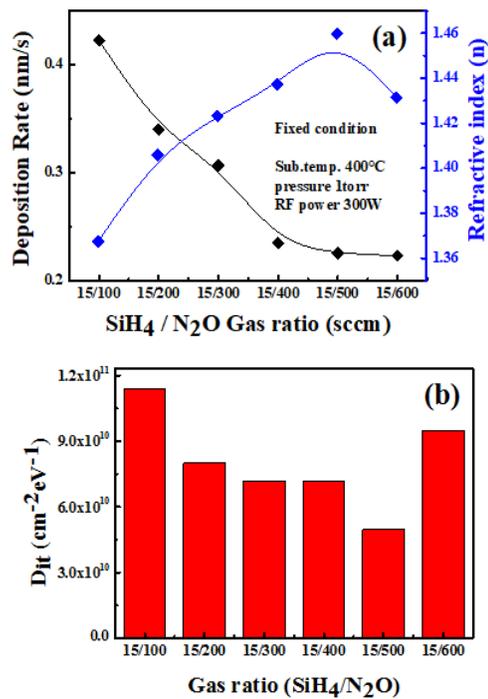


Fig. 3. (a) Change of refractive index(n) and deposition rate of SiO<sub>x</sub> thin film with gas flow rate. (b) Comparison of Interface trap density of SiO<sub>x</sub> thin films with gas flow rate

region으로  $V_{FB}$ 가 shift 되는 경향을 확인하였다.

서로 다른 substrate temperature 에서 모두 RF-power 가 증가할수록 plasma damage에 의해  $D_{it}$  값이 증가하는 경향을 보인다. Substrate temperature가 높아질수록  $D_{it}$  값이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며 400°C, 300W의 조건에서  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  정도의 값으로  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 의 값을 가지는 기존의  $\text{SiN}_x$ 와 비교하였을 때, 훨씬 낮은 수치의 값을 가지는 것을 Fig. 5를 통해 확인하였다.

Fig. 6a에서는  $\text{SiH}_4$  15 sccm,  $\text{N}_2\text{O}$  500 sccm의 가스비와 RF-power 300W의 조건으로 증착한 10nm~30nm의 두께를 가진 실리콘 산화막에 대한 C-V 곡선을 나타내고 있으며, 두께가 10nm 인  $\text{SiO}_x$  층의 경우,  $\text{SiO}_x$  막에서 양의 고정 된 트랩으로 인해  $V_{FB}$ 가 음의 영역으로 이동한다. 이러한  $V_{FB}$ 는 절연체 박막 내의 고정 전하와 포획되어 있는

전하의 양에 비례해서 커지기 때문에 이를 통해 박막의 두께에 따른 charge와 passivation 효과 차이를 분석할 수 있다<sup>[11]</sup>. 10nm 두께의 산화막에서 측정된 1.24V의  $V_{FB}$ 는 MIS 구조에 대한 C-V 측정으로부터 얻어졌으며,  $V_{FB}$ 를 통해 산화막에 대한  $Q_f$ 의 값은 식 (1)을<sup>[12]</sup> 통해 계산 될 수 있다.

$$Q_f = \frac{C_i}{A} (\Delta\Phi_{ms} - V_{FB}) \quad (1)$$

$C_i$ 는 절연체 커패시턴스이고, A는 다이오드의 면적이며,  $\Phi_{ms}$ 는 금속과 실리콘 사이의 일함수 차이이다(이 연구에서 금속 전극으로 사용 된 알루미늄은  $\Phi_{ms} \approx 0.87 \text{ eV}$ ). 10nm 두께에서 측정된 1.24V의  $V_{FB}$ 를 수식 (2)을 통하여  $Q_f : -1.71 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 의 negative charge를 가지는 것을 확인하였다. 또한 각 산화막의 두께가 얇아질수록  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

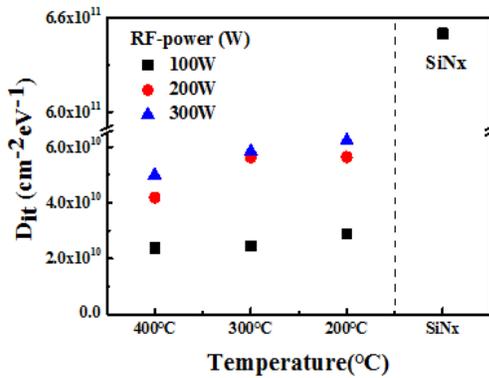


Fig. 4. Change in C-V characteristics with the variation in the RF-power of the  $\text{SiO}_x$  film

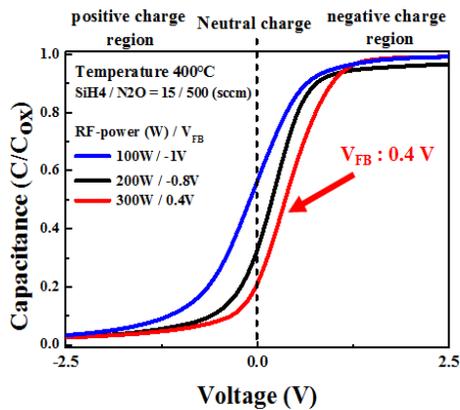


Fig. 5. Comparison of  $D_{it}$  of  $\text{SiO}_x$  according to RF-power and substrate temperature versus  $D_{it}$  of  $\text{SiN}_x$  in optimized condition

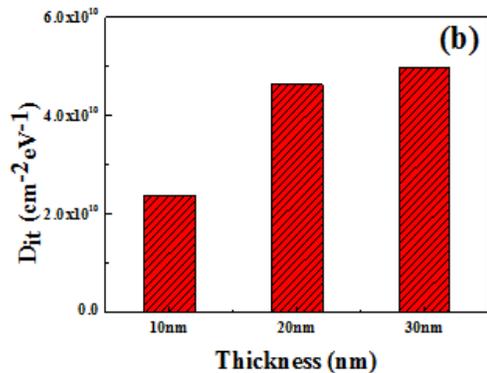
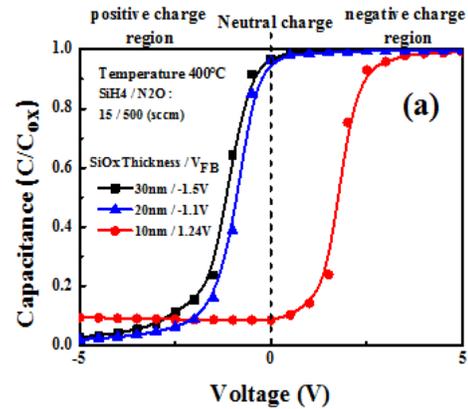


Fig. 6. (a) Change of C-V curve according to thickness of  $\text{SiO}_x$  thin film and (b) Comparison of interface trap density of optimized  $\text{SiO}_x$  thin films with various thickness

$eV^{-1}$ 에서  $2 \times 10^{10} cm^{-2} eV^{-1}$  수준까지  $D_{it}$ 가 감소되는 경향을 나타냈다.

$$\frac{1}{\tau_{effective}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{SRV_{front} + SRV_{back}}{Thickness} \quad (2)$$

$$= \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2SRV_{(front=back)}}{Thickness}$$

$$SRV(\Delta n) = \frac{N_s}{\Delta n} \quad (3)$$

$$= \frac{(n_s p_s - n_i^2) v_{th}}{\Delta n} \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E)}{\left( \frac{n_s + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n} \right)} dE$$

식 (2)는  $\tau_{effective}$ (effective lifetime)와 SRV(surface recombination velocity)의 상관관계를 나타내는 식으로 반비례 관계를 가지고 있다. 또한 식 (3)은 SRV와  $D_{it}$ 가 비례하는 것을 확인할 수 있다. 따라서  $D_{it}$ 와 lifetime은 반비례 관계이며 즉  $D_{it}$ 의 감소는 lifetime의 증가라는 결론을 확인할 수 있었고, 가장 낮은  $D_{it}$  값을 가지는 최적조건을 이용하여 passivation layer를 증착하였다.

기존의 결정질 실리콘 태양전지에도  $SiO_x$  layer를 passivation layer로 사용하여 태양전지의 성능을 향상시키는 방법이 연구되었다.  $SiO_x$ 와  $SiN_x$  layer를 적층구조로 증착한 후  $750^\circ C$ 에서 30초 동안 소성 공정을 하였을 때  $SiO_x$  layer가 있는 샘플에서 보다 좋은 passivation 결과를 보였다. 이 passivation 효과는 소성 공정을 거친 후에 향상되는 것을 확인하였다<sup>[13]</sup>. 위의 가변 실험들을 통해 최적화된 증착 조건 의 passivation 특성을 평가하기 위해 solar grade p-type 웨이퍼에 양면으로  $SiN_x(80nm)$ 와  $SiO_x(10nm / 20nm)$  위에  $SiN_x(70nm / 60nm)$ 를 capping layer로 증착하여 QSSPC를 통해 lifetime 과 implied  $V_{oc}$ 를 측정 비교하였다. Fig. 7의 모든 조건의 샘플이 소성 공정 후에 향상 되지만, 결과가  $SiN_x$ 는  $150\mu s$ ,  $20nm$ 와  $10nm$   $SiO_x$  조건이 각각  $200\mu s$ ,  $270\mu s$ 의 lifetime 결과를 확인 하였다. Implied  $V_{oc}$  또한 소성 후  $SiN_x$ 는  $670 mV$ 였지만,  $10nm$  조건에서 최고  $690mV$  까지 향상되는 것을 확인 하였다. 이 실험들을 통해  $SiH_4$  15sccm  $N_2O$  500 sccm 가스비와 기판온도  $400^\circ C$ , RF-power 300W 그리고 압력 1 Torr에서 최적의 조건을 확립하였다.

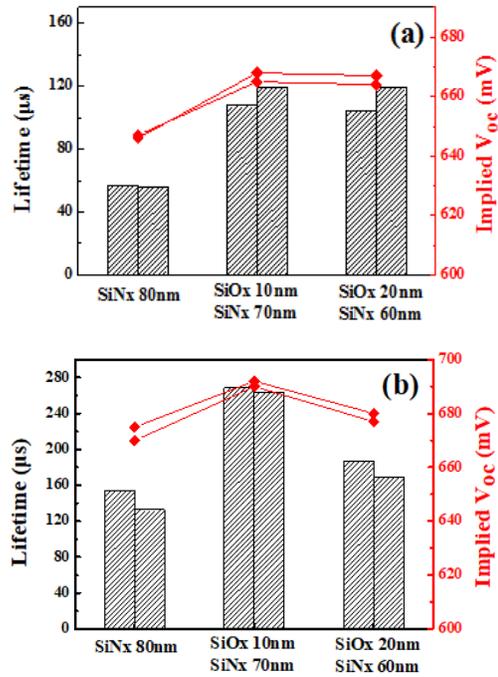


Fig. 7. Comparison of SiNx and different thicknesses of SiOx passivation layers' lifetime and implied Voc (a) before firing and (b) after firing on p-type c-Si wafer

#### 4. 결론

본 연구에서는 PECVD를 이용해 thermal oxidation의 고온공정 및 긴 공정시간 등의 단점들을 보완할 수 있는 plasma oxidation에 대한 최적화 연구를 진행하였다. 최적화 조건을 통해 10nm 두께로 증착시킨 실리콘 산화막들은 최저  $-1.71 \times 10^{11}$ 의 negative charge를 가지는 박막을 형성하였다. 또한  $5 \times 10^{10} cm^{-2} eV^{-1}$  수준의  $D_{it}$  값을 가지고 있으면서,  $SiO_x$  passivation을 이용한 재결합 감소 및 전계 효과를 통한 캐리어의 수집 향상으로 lifetime과 implied  $V_{oc}$ 값의 증가를 확인하였다. 본 연구결과를 통해 최적화된 negativated  $SiO_x$ 를 전면 passivation layer에 적용 한다면 선택적 산화막 증착으로 공정 시간과 비용 감소를 통해 고효율의 태양전지 제작이 가능할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술

평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다  
(No.20173010012940).

## References

- [1] Wolf, R., Wandel, K., Gruska, B., 2001, "Low-temperature ICPECVD of silicon nitride in  $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-Ar}$  discharges analyzed by spectroscopic ellipsometry and etch behavior in KOH and BHF", *Surface and Coatings Technology*, 142, 786-791.
- [2] Jana, T., Mukhopadhyay, S., Ray, S., 2002, "Low temperature silicon oxide and nitride for surface passivation of silicon solar cells", *Solar energy materials and solar cells*, 71(2), 197-211.
- [3] Duerinckx, F., Szlufcik, J., 2002, "Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride", *Solar energy materials and solar cells*, 72(1), 231-246.
- [4] Hofmann, M., Janz, S., Schmidt, C., Kambor, S., Suwito, D., Kohn, N., Glunz, S. W., 2009, "Recent developments in rear-surface passivation", at Fraunhofer ISE. *Solar energy Materials and Solar cells*, 93(6), 1074-1078.
- [5] Zhou, H. P., Wei, D. Y., Xu, S., Xiao, S. Q., Xu, L. X., Huang, S. Y., Xu, M., 2012, "Si surface passivation by  $\text{SiO}_x\text{:H}$  films deposited by a low-frequency ICP for solar cell applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(39), 395401.
- [6] Hoex, B., Peeters, F. J. J., Creatore, M., Blauw, M. A., Kessels, W. M. M., van de Sanden, M. C. M. 2006, "High-rate plasma-deposited  $\text{SiO}_2$  films for surface passivation of crystalline silicon" *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 24(5), 1823-1830.
- [7] Aberle, A. G., 1999, "Crystalline silicon solar cells: advanced surface passivation and an crystalline silicon", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 24(5), 1823-1830. *alysis*", Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales.
- [8] Glunz, S. W., 2007, "High-efficiency crystalline silicon solar cells", *Advances in OptoElectronics*, <http://dx.doi.org/10.1155/2007/97370>.
- [9] Boogaard, A., Kovalgin, A. Y., Wolters, R. A. M., 2009, "Net negative charge in low-temperature  $\text{SiO}_2$  gate dielectric layers", *Microelectronic engineering*, 86(7), 1707-1710.
- [10] Cho, E., Ok, Y. W., Hwang, J., Upadhyaya, A. D., Tate, J. K., Zimbardi, F., Rohatgi, A., 2016, "Field-effect passivation by charge injection into  $\text{SiN}_x$  using a novel low-cost plasma charging method", *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016 IEEE 43rd, 2874-2877.
- [11] Lee, D. Y., Lee, H. H., Ahn, J. Y., Park, H. J., Kim, J. H., Kwon, H. J., Jeong, J. W., 2011, "A new back surface passivation stack for thin crystalline silicon solar cells with screen-printed back contacts", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1), 26-29. : <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.01.023>
- [12] Lelièvre, J. F., Fourmond, E., Kaminski, A., Palais, O., Ballutaud, D., Lemiti, M., 2009, "Study of the composition of hydrogenated silicon nitride  $\text{SiN}_x\text{:H}$  for efficient surface and bulk passivation of silicon" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1281-1289.
- [13] Heng, J. B., Fu, J., Kong, B., Chae, Y., Wang, W., Xie, Z., Erben, C., 2015, "> 23% high-efficiency tunnel oxide junction bifacial solar cell with electroplated Cu gridlines" *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(1), 82-86.