A Study on the Thermal Stability of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ Stack Structure for c-Si Solar Cell Passivation Application

Kuk-Hyun Cho and Hyo Sik Chang[†]

Graduate School of Energy Science Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 13, 2014; Revised March 13, 2014; Accepted March 20, 2014)

결정질 실리콘 태양전지의 패시베이션 적용을 위한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ 적층구조의 열적 안정성에 대한 연구

조국현 · 장효식[†]

충남대학교 에너지과학기술대학원

(2014년 2월 13일 접수 ; 2014년 3월 13일 수정 ; 2014년 3월 20일 채택)

ABSTRACT

We investigated the influence of blistering on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ stacks and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks passivation layers. Al_2O_3 film provides outstanding Si surface passivation quality. Al_2O_3 film as the rear passivation layer of a p-type Si solar cell is usually stacked with a capping layer, such as SiO_2 , SiNx , and SiON films. These capping layers protect the thin Al_2O_3 layer from an Al electrode during the annealing process. We compared $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ stacks and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks through surface morphology and minority carrier lifetime after annealing processes at 450°C and 850°C . As a result, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ stacks were observed to produce less blister phenomenon than $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks. This can be explained by the differences in the H species content. In the process of depositing SiNx film, the rich H species in NH_3 source are diffused to the Al_2O_3 film. On the other hand, less hydrogen diffusion occurs in SiON film as it contains less H species than SiNx film. This blister phenomenon leads to an increase in surface defect density. Consequently, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ stacks had a higher minority carrier lifetime than the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks.

Keyword: Passivation, Blistering, Thermal stability, Effective carrier lifetime

1. 서 론

현재 산업적으로 사용 되는 결정질 실리콘 태양전지는 P-type을 기반으로 사용하고 있고, 20%에 가까운 고효율을 얻기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 이러한 P-type 고효율 태양전지로 가기 위한 여러 연구 중 후면 패시베이션은 매우 중요한 역할을 한다. 후면 패시베이션 막으로는 SiO_2 , Al_2O_3 막 등이 검토되고 있고 이중 Al_2O_3 막은 높은 고정 전하(Negative Fixed Charge)와 뛰어난 계면결함(Interface Defect Density) 감소 효과로 인해 매우 각광 받고 있다.¹⁾ Al_2O_3 막은 원자층증착법(Atomic Layer Deposition)를 통해 증착을 하고 TMA(Tri Methyl Aluminum)와 H_2O 를 원료 물질로 한다.²⁾ Al_2O_3 막은 이후 공정인 알루미늄 전극형성 및 소성 과정에서 막을 보호하기 위해 보호막을 적층하게 된다. 이때 사용되는 보호막은

반사방지막으로 사용되는 PECVD SiNx:H 가 일반적으로 사용되고 있으며 SiO_2 , SiON 막 등에 대하여서는 연구를 진행하고 있다. 이후에 계면 결함을 줄이기 위해 forming gas($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 95 : 5$) 분위기 450°C 에서 어닐링을 하는데 이때 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계면에 있는 -OH기와 -H는 dangling bond와 결합하므로 비활성화 시키어 소수 캐리어(minority carrier)가 dangling bond와 결합하는 것을 감소시킨다.^{1,3)} 이러한 수소 패시베이션 효과는 태양전지의 소수전하수명을 증가시키고 태양전지 효율 향상에 큰 도움이 된다. 그러나 과잉의 수소로 인해 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계면에서 Blister가 발생된다. 이렇게 발생한 Blister로 인해 패시베이션 효과는 감소하게 되고 소수전하수명이 낮아져 태양전지의 효율은 떨어지게 된다. 본 논문은 Blister가 생성되지 않는 방법을 연구하기 위해 PECVD 장비로 수소량을 제어하기 위해 N_2O 가스를 첨가시켜 SiON (Silicon Oxynitride)를 증착하였다.⁴⁾ 그리고 Al_2O_3 박막 위에 SiNx:H 박막 그리고 SiON 박막 적층 구조를 각각 450°C , 850°C 열처리를 하였을 경우 막의 표면구조와 성분을 관찰하였고 계면의 결함의 변화를 확인하기 위해 소수전하수명을 측정하였다.

[†]Corresponding author : Hyo Sik Chang

E-mail : hschang@cnu.ac.kr

Tel : +82-42-821-8616 Fax : +82-42-822-8839

Fig. 1. Experimental process.

2. 실험 방법

본 실험을 위해 Boron 도핑된 태양전지용 156 mm × 156 mm p-type 단결정 실리콘 웨이퍼(100)를 사용하였으며, 비저항은 3.0 ~ 6.0 Ωcm, 두께는 200 ± 20 μm였다. 시료를 SDR (Saw Damage Removal) 진행 후 RCA Cleaning을 하였다. Fig. 1은 본 연구에서 수행한 실험 순서를 정리한 것이다.

RCA Cleaning은 SC1(NH₄OH:H₂O₂:DI water = 1:5:50), SC2(HCl:H₂O₂:DI water = 1:5:50) 순서로 진행하여 하였다. Cleaning을 마친 후 Spin Dryer로 표면의 수분을 제거하고 ALD 장비로 Al₂O₃막을 250°C에서 10 nm 증착하였다. 사용되는 소스는 TMA(Tri-Methyl Aluminum)와 H₂O를 사용하였고 N₂ 가스는 carrier gas와 purge용으로 사용되었다. 박막의 두께 및 굴절률은 Reflectometer 장비로 측정하였고, SiNx:H는 PECVD 장비를 사용하여 Power 200 W 조건에서 두께 80 nm, 굴절률 2.02인 막을 증착하였다. SiON막 증착시에는 SiNx:H막 증착조건에서 N₂O (Nitrous Oxide) gas 70 sccm을 추가로 넣어서 증착하였다.⁴⁾ 어닐링은 Forming Gas(N₂:H₂=95:5) 분위기에서 RTP장비로 450°C 20분간 진행 하였고(FGA) 소성공정은 850°C 10초동안 진행하였다(Firing). Blister 현상을 더욱 확실하게 관찰하기 위해 일반적인 소성 조건 보다 장시간인 850°C에서 1분 동안 열처리를 진행하였다. 실험 중간에 Sinton instruments(WCT-120)사의 QSSPC (Quasi-Steady-State Photo-conductance) 장비를 사용하여 소수전하 수명(Minority Carrier Lifetime)을 비교하였고 SEM-EDS 장비로 막의 표면정보와 성분분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 패시베이션 막인 Al₂O₃/SiNx:H 적층막과 Al₂O₃/SiON 적층막의 450°C 20분 FGA 결과 Al₂O₃/SiNx:H 적층막 구조에서 Blister가 생성되는 것을 발견하였다. 유독 Al₂O₃/SiNx:H 구조에서만 이 같은 현상이 관

Fig. 2. SEM images of (a) Al₂O₃/SiNx:H and (b) Al₂O₃/SiON stacks after annealing at 450°C for 20 minutes.

찰되었는데, 보다 자세한 표면 확인하기 위해 SEM으로 표면을 분석하였다.

Fig. 2에서와 같이 Al₂O₃/SiNx:H 적층막에서는 Blister가 형성되었고 Al₂O₃/SiON 적층막에서는 Blister가 관찰되지 않은 것을 알 수 있다. 그 이유는 SiNx:H 보호막 증착과정에서 수소가 Al₂O₃막으로 확산되었기 때문이다.³⁾ SiNx:H 막의 증착으로 인한 과포함된 수소는 FGA 과정에서 Al₂O₃막내에서 과포함된 수소들이 방출되면서 Al₂O₃ 박막을 부풀어 오르게 한다.⁵⁾ Blister가 생성되지 않은 SiON막의 증착은 SiNx:H 증착조건에서 N₂O 소스를 추가적으로 공급한다. PECVD 플라즈마 가운데 Si-O 결합은 Si-N 결합보다 우선적으로 반응이 일어나기 때문에 NH₃ 반응 빈도는 상대적으로 감소하여 수소함량이 낮아져 수소가 Al₂O₃막으로 확산될 확률은 상대적으로 낮아진다. 따라서, Blister 현상의 발생 확률이 낮아지게 된 것이다.^{6,7)}

고온의 소성조건(>800°C)에서 후면 패시베이션 막의 열-안정성은 태양전지의 효율을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 그래서 보다 명확한 Blister 현상을 설명하기 위해 일반적인 결정질 실리콘 태양전지의 전극 형성공정 온도에서 보다 장시간 기판에 열을 가해 후면 패시베이션 막을 관찰하였다. 850°C, 1 min 조건에서 열처리하여 Al₂O₃/SiNx:H 적층막 후면 패시베이션 막이 소성 후 어떠한 영향을 미치는지 SEM과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 통해 표면 Morphology와 화학조성에 대해 알아보았다.

Fig. 3은 850°C 1 min 동안 소성된 Al₂O₃/SiNx:H 적층막의 표면을 나타낸 것이다. 표면에는 Blister와 이로 인해 막이 떨어져 나간 Flake가 관찰되었는데 각 위치에 따라 R1은 Blister가 발생하지 않은 구간, R2는 Blister가 발생한 구간, R3는 Blister가 발생하여 기판으로부터 패시베이션 막이 떨어져 나간 구간을 의미한다(Flake). R1, R2 그리고 R3의 화학적 조성을 알아보기 위해 SEM-EDS 분석을 실시하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. R1에서 N, O, Al, Si의 성분비는 각각 32.5%, 7.8%, 4.1%, 55.6%이었다. 이러한 결과는 일반적인 Al₂O₃/SiNx:H 적층막의 성분비와 일치한다. R2는 Blister에 의해 부풀어 오

Fig. 3. SEM image: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks firing at 850°C for 1 min.

Table 1. The Element (atomic %) is Analyzed by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). R1: Non-Blistered region, R2: Blistered Region, and R3: Flaked Region.

Element (Atomic %)	R1	R2	R3
N	32.5	32.1	0
O	7.8	8.7	0
Al	4.1	3.7	0
Si	55.6	55.5	100

른 부분으로 같은 화학조성에서 함량차이는 1% 정도로 SEM-EDS의 오차범위에 포함하는 수치이므로, R1과 조성의 차이가 발생한 것은 아니다. 반면 R3의 경우 Al, O, N가 0%로 나온 결과 후면 패시베이션 막이 떨어져 나갔음을 나타낸다. Fig. 4는 Blister와 Flake가 형성되는 과정을 도식적으로 표현한 것이다.

SiNx:H 막 내의 H 이온은 다양한 결합구조를 가지고 내부에 존재하는데 증착 과정에서 Al_2O_3 막으로도 확산된다.⁴⁾ 이후 공정인 열처리 과정에서 수소는 350°C 이상의 온도

에서 점차 결합이 끊어지면서 방출되고 H_2 및 H_2O 형태로 방출되어 Blister를 형성한다.^{2,8)} 온도가 더 올라가 응력이 한계치를 넘어 파괴강도(350MPa)를 초과하면 취성이 높은 Al_2O_3 막은 SiNx:H 보호막과 같이 떨어져 나가게 된다.⁹⁾ Fig. 4에서 보는 바와 같이 Blister가 생성되게 되면 실리콘 기판과 패시베이션 막이 물리적으로 떨어지면서 계면의 결합계수가 증가로 이어지고 소수전하수명은 떨어지게 된다. 반면에 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ 적층막은 수소의 함량이 낮으므로 Blister 현상이 적게 나타나고 소수전하수명이 나빠지지 않게 된다. 본 실험은 소수전하수명을 측정함으로써 Blister로 인한 물리적 결합이 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. Fig. 5는 소수전하수명을 측정한 결과이다.

결정질 실리콘 기판에 ALD 장비로 Al_2O_3 만을 증착하였을 경우의 소수전하수명은 약 $90 \pm 10 \mu\text{s}$ 이었다. 그 위에 SiNx:H 막을 증착한 경우는 평균 $165 \pm 12 \mu\text{s}$ 이었다. 반면 SiON 막을 증착한 경우, $170 \pm 13 \mu\text{s}$ 이었다. 두 측정 결과는 서로의 표준편차에 포함되기 때문에 정확히 막에 의한 차이에 의한 것이라고는 볼 수 없다. 그러나 450°C 로 20분 동안 FGA 공정을 진행할 경우에는, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiON}$ 적층막의 소수전하수명은 30% 증가하였고 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ 적층막은 소수전하수명이 64% 감소하였다. 그 이유는 어닐링 온도 조건에서 비정질 Al_2O_3 막 내에 있던 수소들이 방출되고 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계면으로 확산되어 수소 패시베이션 효과가 증가하였기 때문이다.^{1,3)} 다른 원인으로서는 결정질 실리콘 기판 표면에 존재하는 Si-OH 들이 어닐링 온도 조건에서 재배열 하여 Si-O-Si 결합을 하게 되고 수소를 방출하게 된다. 이로 인해 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계면에 SiO_2 막이 형성되고 그 결과 패시베이션 효과가 증가되었기 때문이다.^{10,11)}

물론 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ 적층막 또한 위에서 말한 것과 같은 효과가 있지만 Blister에 의한 결합면적의 증가에 의해 소

Fig. 4. Schematic representation of blister and flake Phenomenon (a) Deposition process of SiNx:H on Al_2O_3 , (b) FGA process of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks, and (c) Firing process of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ stacks.

Fig. 5. Effective carrier lifetime after Al₂O₃/(SiNx:H, SiON) stacks deposition and annealing process.

수전하수명은 감소 되었다. 850°C의 소성공정조건에서는 소수전하수명이 감소하였음을 알 수 있는데 그 이유는 고온 조건에서 a-Al₂O₃막의 물성이 변했기 때문이다. 온도가 올라감에 따라 -H와 -OH기가 방출되면서 a-Al₂O₃막은 결정화 되어 고정 전하(Negative Fixed Charge)의 감소로 이어진다.^{12,13)} 또한 고온의 소성 과정에 수소의 방출량이 많아 계면의 수소함량이 낮아지면 패시베이션 효과가 감소하게 되고, 이로 인해 소수전하수명이 줄어든다.^{3,5)} Al₂O₃/SiON 적층막의 경우는 Blister 발생이 감소되었기 때문에 Al₂O₃/SiNx:H 적층막 보다 소수전하수명 감소가 더 적은 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 논문에서는 결정질 태양전지의 패시베이션 막의 적층에 따른 열적 안정성과 소수전하수명에 대하여 조사하였다. 패시베이션 막은 원자층 증착법으로 Al₂O₃막을 증착하였고 PECVD를 사용하여 보호막인 SiNx:H막과 SiON막을 적층 하였다. 그 결과 보호막으로 SiON막을 적용하였을 경우 SiNx:H막을 적층하였을 경우보다 높은 소수전하수명과 패시베이션 특성을 저하시키는 Blister를 방지 효과가 있음을 알 수 있었다. Al₂O₃/SiON 적층 구조를 사용함으로써 열적 안정성을 개선하여 소수전하수명을 향상 시켰고, 이를 통해 고효율 실리콘 태양전지를 제조할 수 있을 것이다.

REFERENCES

1. G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. v. d Sanden, and W. M. M. kessels, "Hydrogen Induced Passivation of Si Interface

- by Al₂O₃ Films and SiO₂/Al₂O₃ Stacks," *Appl. Phys. Lett.*, **97** [15] 152106 (2010).
2. J. Kim, D.-R. Kwon, K.-Y. Oh, and C. Lee, "Improvement in Al₂O₃ Dielectric Behavior by Using Ozone as an Oxidant for Theatomic Layer Deposition Technique," *J. Kor. Vac. Soc.*, **11** [3] 183-88 (2002)
3. B. Kafle, S. Kuenhold, W. Beyer, S. Lindekugel, P. Saint-Cast, M. Hofmann, and J. Rentsch, "Thermal Stability Investigations of PECVD Al₂O₃ Fiim Discussing a Possibilty of Improving Surface Passivation by Re-hydrogenation after High Temperature Processes," pp. 1788-92, 27th EU-PVESEC 2012 Frankfurt, Germany.
4. Y.-T. Kim, S.-M. Cho, Y.-G. Seo, Y.-M. Im, and D.-H. Yoon, "The Effect of RF Power and SiH₄/(N₂O+N₂) Ratio in Properties of SiON Thick Film for Silica Optical Waveguide(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1150-54 (2001).
5. T. Lüdera, T. Lauermann, A. Zuschlag, G. Hahn, and B. Terheiden, "Al₂O₃/SiNx-Stacks at Increased Temperatures: Avoiding Blistering During Contact Firing," *Energy Procedia*, **27** 426-31 (2012).
6. M. I. Alayoa, I. Pereyraa, W. L. Scopelb, and M. C. A. Fantinib, "On the Nitrogen and Oxygen Incorporation in Plasma-enhanced Chemicalvapor Deposition (PECVD) SiOxNy Films," *Thin Solid Films*, **402** [1-2] 154-61 (2002).
7. J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelièvre, D. Ballutaud, and M. Lemiti, "Impact of PECVD SiON Stoichiometry and Post-annealing on the Silicon Surface Passivation," *Thin Solid Films*, **516** [20] 6954-58 (2008).
8. B. Vermang, H. Goverde, A. Uruena, A. Lorenz, E. Cornagliotti,, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "Blistering in ALD Al₂O₃ Passivation Layers as Rear Contacting for Local Al BSF Si Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **101** 204-09 (2012).
9. P. F. Becher, "Recent Advances in Microstructural Tailoring of Silicon Nitride Ceramics and the Effects on Thermal Conductivity and Fracture Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [8] 525-31 (2005).
10. V. Naumann, M. Ottob, R. B. Wehrspohnb, M. Wernera, and C. Hagendorfa, "Interface and Material Characterization of Thin ALD-Al₂O₃ Layers on Crystalline Silicon," *Silicon PV: April 03-05, 2012, Leuven, Belgium*.
11. S. Kühnhold, B. Kafle, L. Kroely, P. Saint-Cast, M. Hofmann, J. Rentsch, and R. Preu, "Impact of Thermal Treatment on PECVD Al₂O₃ Passivation Layers," *Energy Procedia*, **27** 273-79 (2012).
12. S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl, and J. Bartha, "Crystallization Behavior of Thin ALD-Al₂O₃ Films," *Thin Solid Films*, **425** [1-2] 216-20 (2003).
13. G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Stability of Al₂O₃ and Al₂O₃/a-SiNx:H Stacks for Surface Passivation of Crystalline Silicon," *J. Appl. Phys.*, **106** 114907 (2009).