

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

電漿輔助硒化製程開發

Hydrogen-assisted solid Se vapor selenization process development

計畫編號：1042001INER011

受委託機關(構)：國立清華大學材料科學與工程學系

計畫主持人：闕郁倫 教授

聯絡電話：(03)5715131 ext.33965

E-mail address：ylchueh@mx.nthu.edu.tw

核研所聯絡人員：黃厚穎

報告日期：104 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄	I
中文摘要	1
英文摘要	2
壹、 計畫緣起與目的	3
一、 濺鍍後硒化法	3
二、 文獻回顧與動機	4
貳、 研究方法與過程	9
一、 氫氣氛圍下進行 CIGS 硒化製程對元件品質之影響	9
二、 進行高密度電漿解離硒蒸氣對硒化品質之影響	10
參、 主要發現與結論	11
一、 氫氣氛圍下進行 CIGS 硒化製程對元件品質之影響	11
二、 高密度電漿解離硒蒸氣對硒化品質之影響	13
三、 結論	25
肆、 參考文獻	26

中文摘要

本團隊於此計畫執行期間引入電漿製程於硒化製程中，取代傳統常用之劇毒氣體 H_2Se 以及反應性不佳之硒金屬，藉由感應耦合電漿產生具有高活性之硒自由基進行反應，更進一步引入氫氣於硒化製程中，修復晶體缺陷，強化元件表現，實驗皆進行於大面積基板上，極具產業量產開發潛力。計畫進行期間我們著重於控制氫氣含量以及電漿能量，進而分析試片微結構、生成相品質、薄膜均勻性以及元件表現。一般後硒化過程製備之銅銻鎵硒吸收層普遍具有高缺陷密度的問題，利用電漿輔助硒化能夠使生成之吸收層表面平坦化，並且降低孔隙率，增進薄膜緻密度，增進載子傳輸效果，有利於元件之電性表現。優化後的元件開路電壓由 440mV 提升至 550mV，短路電流由 $29.8mA/cm^2$ 提升至 $33.3mA/cm^2$ ，填充因子由 53.9% 提升至 71.4%，效率更是由 7.1% 提升至 13.2%，相信在未來這個製程對於銅銻鎵硒之商業化發展必能有所貢獻。

英文摘要

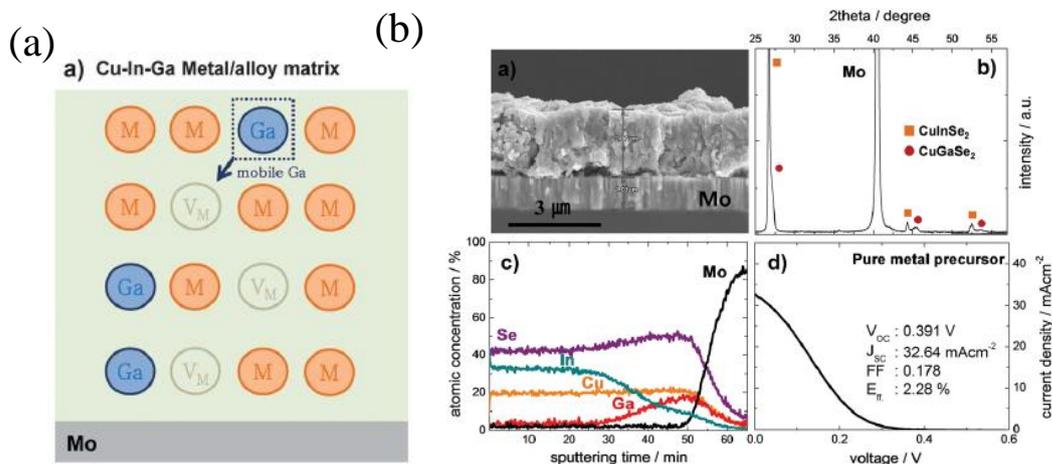
With high absorption coefficient and conversion efficiency, Cu(In,Ga)Se₂ solar cell is a potential material to replace conventional cells. The Cu/Ga/In metallic precursor are deposited by sputtering process, and then post-selenization process is conducted by Se vapors. Generally, H₂Se has been used with the advantage of the high reactivity. However, security and environmental risks are the main issues. Vaporizing Se metal as the selenization source is another alternative, but the high defect density has been found which comes from the uncontrollable treated Se vapor, resulting in nonstoichiometric Se concentration gradient inside CIGS films. In addition, the passivation of defects by hydrogen gas has been applied to Si-based solar cell and CIGS solar cell. Here, we will combine plasma-assisted process with hydrogen flow. The large-scale thin film is more uniform and the crystallinity is better than pristine CIGS. Finally, the open circuit voltage increased from 440mV to 550mV, short circuit current increased from 29.8mA/cm² to 33.3mA/cm², fill factor raised from 53.9% to 71.4% and efficiency enhanced from 7.1% to 13.2%. The promising research from this project will be benefit for development of CIGS solar cell both in research and industry fields.

壹、計畫緣起與目的

銅銦鎵硒(CuInGaSe_2 , CIGS)為第二代薄膜型太陽能電池，CIGS 為直接能隙材料，具有高吸收係數，得到高光電轉換效率。元件本身穩定性高，能量回饋時間短，且薄膜型太陽能電池更能有效降低成本，利於大量開發。截至目前為止，德國 ZSW 團隊已發表效率高達 21.7% 共蒸鍍型 CIGS 太陽能電池，模組效率則可達到 15%¹。為了促進太陽能產業發展，低成本與高品質元件勢必為首要目標。本團隊選擇真空製程中相對低成本的濺鍍後硒化法，並輔以電漿製程改善薄膜品質，提高元件表現，期許為產業界提供更多元的應用。

一、濺鍍後硒化法

濺鍍後硒化法憑藉優異的元件表現以及相對於共蒸鍍製程之低成本考量，成

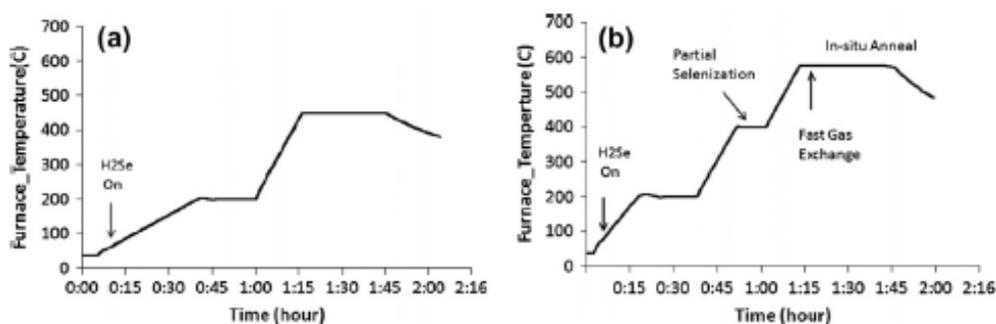


圖一. (a)在後硒化製程中，鍵結較弱的鎵在試片中較易移動，隨著硒原子的擴散，鎵會受到壓力而被推到吸收層底部。(b) 由 XPS 縱深分布中，發現鎵會團聚在吸收層底部，再由 SEM 微觀分析發現吸收層與鉬背電極間接觸不完整，有許多孔隙，進而影響元件效果。²

為銅銻鎳硒太陽能電池發展重點之一。一般進行濺鍍後硒化是先於基板上濺鍍上銅-銻-鎳等前驅物，接著通入硒源，在高溫退火的環境中進行硒化，後鍍覆緩衝層、透明導電層及上電極，得到滿足化學計量比之薄膜。傳統硒化升溫曲線採用兩階段升溫曲線，在第一階段中採用較低的溫度，讓硒原子擴散進入前驅物中，升溫至第二階段後再讓擴散後的硒原子與前驅物反應，再結晶及晶粒成長。但此法形成之吸收層鎳容易被之後注入之硒原子推擠至吸收層底部，造成底部鎳析出，含量控制不易(如圖一所示)，難以形成 V 型縱深分布，且易與背電極間產生空隙，電阻過大而影響元件表現²，因此濺鍍後硒化法的元件表現仍低於能夠精密控制成份的共蒸鍍法。儘管如此，憑藉大面積並均勻的鍍膜品質優勢，以及相對簡易的製程設備，濺鍍後硒化製程仍然極具量產潛力。

二、 文獻回顧與動機

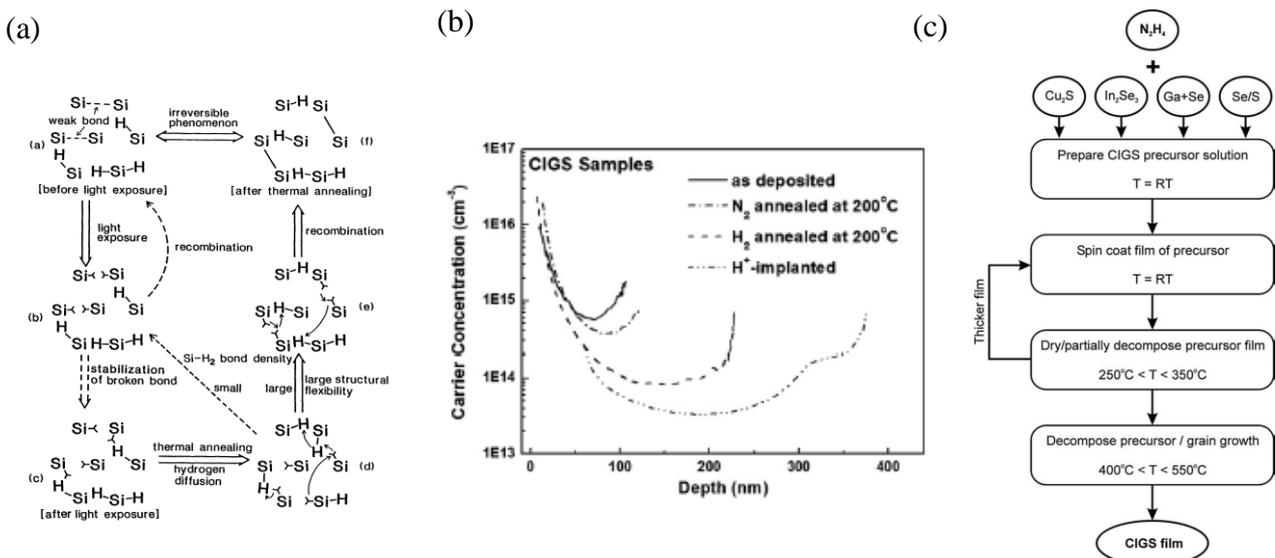
根據文獻報導，使用 H_2Se 氣體作為硒源能夠在高溫時形成高活性之 H_2 及



圖二. (a)傳統後硒化兩階段溫度製程。(b)改良後三階段溫度製程。第一階段持溫可使 Se 擴散進入前驅物中，第二階段進行部分硒化，避免銻團聚，第三階段關閉 H_2Se 氣體，使擴散至內部的硒進行反應，同時增強鎳擴散。³

Se 原子。H. Liang 的團隊利用 H_2Se 進行後硒化製程，改良傳統兩階段溫度曲線為三階段(如圖二)，使其在低溫時可先行進行部分硒化以避免銻團聚，藉著快速氣體調控能夠防止過硒化的現象，最後在氫氣氛圍下進行退火，強化鎵擴散並調整能隙梯度，此法能夠有效改善光學特性並且增加吸收層表面的能帶，開路電壓由 544 mV 提升至 623 mV，元件具有高達 15 % 的轉換效率³。然而， H_2Se 為劇毒性氣體，僅吸入幾 ppb 就會致死，另外，若前驅物為金屬氧化物，需要先通入氫氣進行還原，但氫氣為易燃性氣體，具有爆炸疑慮，因此實驗環境安全設備與相關措施需要耗費相當成本設置。目前利用高溫蒸發硒錠產生硒蒸氣做為硒源為另一發展方向。然而，此方法產生之硒蒸氣活性較低，易使得吸收層內硒含量遞減，造成更高的缺陷密度⁷。為了解決濺鍍後硒化製程缺陷密度高的問題，鈍化缺陷的方法變得相當重要。

回顧過往文獻，Y.Kuwano 團隊曾指出在多晶矽太陽能電池中，照光後部分較弱



圖三. (a) 氫原子鈍化多晶矽不飽和鍵(Dangling Bond)機制圖⁴。(b) 氫氣退火、氫氣退火與質子佈植氫離子對載子濃度之縱深分布圖⁵。(c) 聯胺製程流程圖⁶。

之矽原子鍵結易在載子複合時斷鍵，藉由熱退火時通入含氫氣體，能夠與矽原子形成鍵結，有效鈍化多晶矽的不飽和鍵(Dangling Bond)(圖三(a))，減少多晶矽太陽能電池缺陷密度⁴。C. Kılıc, 與 A. Zunger 也提出離子佈置之氫原子能夠鈍化 CuInSe₂ 與 CuGaSe₂ 中的銅空缺，形成 n 型摻雜。H.Y. Cho 團隊也發表利用質子佈植氫離子(H⁺)於 CIGS 中，藉著較高的能量讓氫離子有效進入吸收層中，進而修復更深層的缺陷，減少晶體內的電子電洞對複合效率，並提升載子濃度(圖三(b))，其效果優於傳統氮氣或是氫氣退火修復⁵。此外，IBM T. J. Watson Research Center 利用含氫溶液聯胺(Hydrazine, N₂H₄)作為還原劑，強化非真空製程 CIGS 的品質，由於聯胺不含碳及氧，更能避免殘碳問題⁶。由上述文獻可知，利用含氫氣體進行後續高溫或離子佈植時，氫原子能夠有效鈍化缺陷，改善元件品質。在製程中導入含氫物質作為還原劑，更能夠高度提升吸收層品質。因此，導入氫原子於鍵鍍後硒化製程式本團隊預計進行的方向。

為了優化濺鍍後硒化製程，2005 年美國再生能源協會 NREL 提出在硒化過程中通入電漿，給予更大能量強化解離硒蒸氣，強化硒蒸氣的反應性⁸。日本 AIST 團隊利用射頻電漿狀即使硒蒸氣變成具高活性的硒自由基，進行低溫(400 °C)共蒸鍍製程，此法可形成相當緻密且大尺寸的 CIGS 吸收層(如圖四所示)⁹，開路電壓(Open Circuit Voltage)從 577 mV 上升至 591 mV，填充因子(Fil Factor)由 0.614 上升至 0.618，元件效率甚至可從 12.7% 提升到 14.1%。根據阿瑞尼式方程式

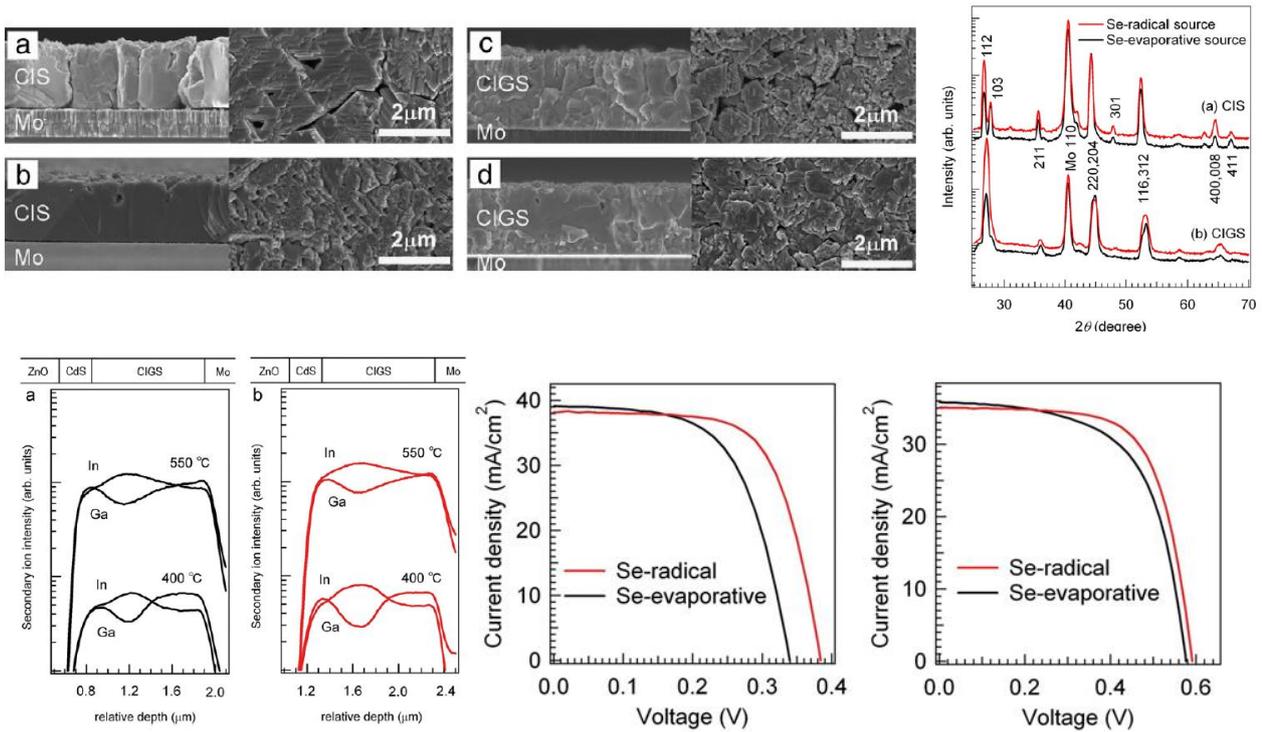
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

利用自由基的高活性，降低反應活化能，因此能夠進行低溫製程，降低製程成本。對於可撻式基板普遍不耐高溫製程的問題，利用自由基進行硒化製程以降低製程溫度，將大幅增加可撻式元件的製作機會，極具量產潛力。因此，利用電漿激發硒蒸氣成硒自由基進而提高反應活性，生成高品質吸收層進行元件製作，成為改進後硒化製程的一大方向。

綜合以上討論，目前濺鍍後硒化製程改良趨勢為以下三個方向

- (一) 金屬硒源後硒化製程：取代傳統劇毒性反應氣體 H_2Se 的使用。
- (二) 氫氣輔助式硒化製程：導入氫氣進行缺陷鈍化與修復。
- (三) 電漿輔助式硒化製程：活化硒原子，增強反應活性。

在此，本團隊將結合以上三種技術的優勢，使用濺鍍先行鍍覆前驅物，並結合氫氣，開發電漿輔助硒化製程，全面提升薄膜緻密度，加強表面平整度，並生成具良好結晶性以極低缺陷密度的吸收層，進而提升元件表現。另外，有別於一般共蒸鍍僅能發展於小尺寸元件上而使得成本高居不下，本製程將挑戰大面積基板，極具產業價值。



圖四. 利用硒自由基進行低溫共蒸鍍 CIGS 製程。一般吸收層底部會形成小晶粒群而破壞元件表現。在此，引入硒自由基後，晶粒緻密度大量提升，晶粒尺寸也相當大且連續。值得注意的是，此方法在較低硒化溫度下，仍能夠超越一般共蒸鍍元件，極具產業價值⁹。

貳、 研究方法與過程

傳統硒蒸氣硒化升溫曲線分為兩階段，在較低溫之第一階段可提供硒原子在前驅物中進行擴散，第二階段使擴散後的硒原子與前驅物進行反應。一般高效率後硒化元件多採用 H_2Se 蒸氣進行硒化製程，然而 H_2Se 為劇毒性氣體，因此使用硒金屬在高溫形成硒蒸氣進行硒化為常見之較為安全的作法。不過硒蒸氣的低活性、生成薄膜的高缺陷密度，以及硒化不完全等缺點，使得元件效果仍然不夠理想。

氫原子有效修復缺陷的能力已被應用在矽基太陽能電池與 CIGS 太陽能電池中⁴⁻⁵，另外，我們嘗試結合電漿激發硒原子成具高度活性之硒自由基⁸，期望增強硒化後的薄膜品質。在此計畫中，本團隊將開發在氫氣氛圍下利用電漿解離硒蒸氣進行硒化製程，並詳細分析探討生成之 CIGS 微結構、吸收層品質以及成長機制，希望藉此改善一般硒化製程中成分調控與缺陷密度高之困境，成為具高度商業生產潛力之 CIGS 製程。我們將分別探討以氫氣氛圍下進行 CIGS 硒化製程對元件品質之影響與進行高密度電漿解離硒蒸氣對硒化品質之影響：

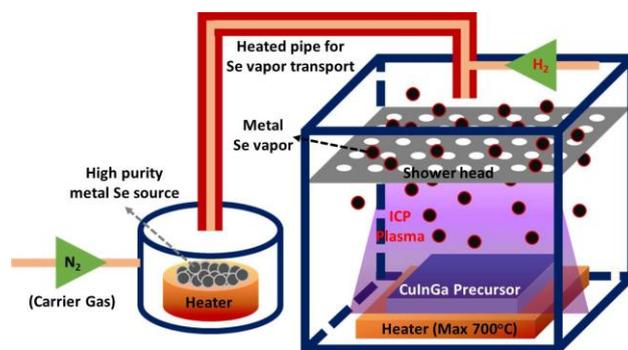
一、 氫氣氛圍下進行 CIGS 硒化製程對元件品質之影響

首先，我們將先進行初步測試氫氣應用於製程的效果，並進一步改變氫氣含量比例，利用掃描式電子顯微鏡(FESEM)觀察大面積基板上的薄膜均勻性及微結構變化，並輔以電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectrometer)解析氫氣製程對於各元素之鍵結影響，最終再進行最佳化氫氣輔助大面積製程，以期得到高品質之元件。

二、 進行高密度電漿解離硒蒸氣對硒化品質之影響

本團隊將利用具有高電漿解離率之感應耦合電漿系統結合氫氣與氮氣導入設備，產生高密度電漿，預期能有效減少反應活化能，使生成硒自由基在低溫即能擴散至前驅物中。另外，採用感應耦合電漿等離子體系統能夠有效減少電漿轟擊試片造成破壞，避免增加表面缺陷密度造成載子複合。

結合以上技術，我們將開發電漿輔助硒化製程(如圖五所示)。首先採用硒金屬在高溫下蒸發成硒蒸氣，並藉著氫氣/氮氣輸送設備引導至腔體中，透過感應耦合電漿系統解離成硒自由基(Se^*)後再藉由分散器大面積散佈在前驅物上，使其於低溫進行硒自由基擴散。接著將基板升至高溫，使前驅物中之硒自由基開始結晶與晶粒成長。在高活性硒自由基的幫助下，我們將調控不同結晶溫度、氫氣含量以及電漿功率進行參數控制，並搭配掃描式電子顯微鏡(FESEM)進行微區分析、電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectrometer)分析鍵結情形、X-光射線繞射(X-ray Diffraction Spectrometer)分析，並以 AM1.5G 之太陽能模擬器評估元件品質，達到最佳化製程與元件表現。



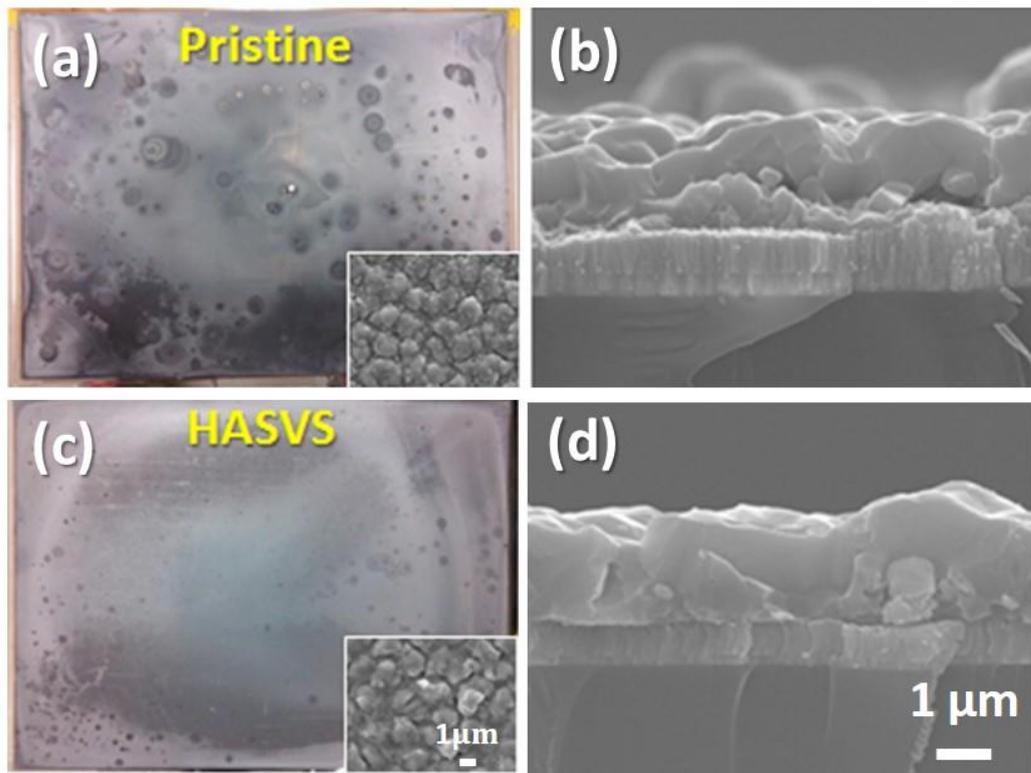
圖五. 電漿輔助硒化製程示意圖。

參、 主要發現與結論

在本次研究計畫中，我們分別在硒化製程中引入氫氣以及加上電漿輔助，探討對 CIGS 結晶以及元件表現的差異，並利用電子能譜儀分析原子鍵結情況，找出最佳參數，使得元件效率能夠有效從 7.1% 提升至 13.2%。

一、 氫氣氛圍下進行 CIGS 硒化製程對元件品質之影響

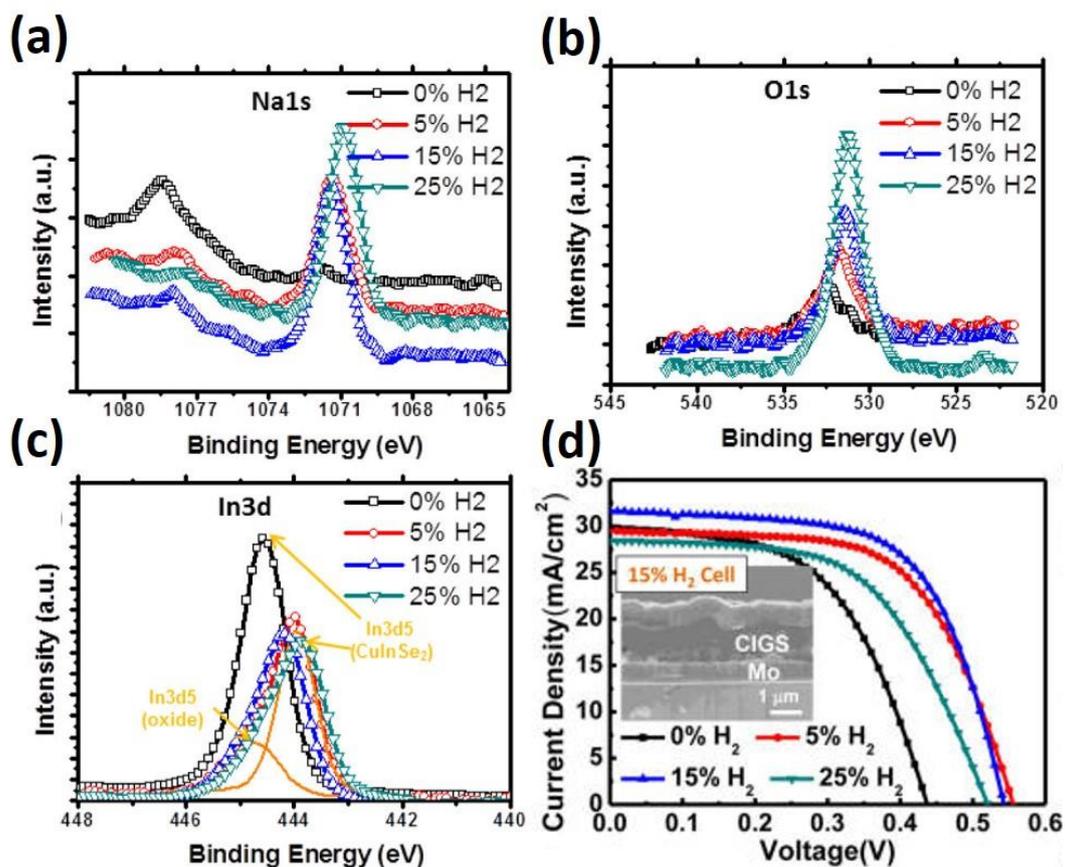
首先，我們於硒化過程中通入 5% 氫氣，由圖六(a)可看出在一般製程後，得到的薄膜表面散布大量黑點表示有部分區域硒化不完整，整體的薄膜成分偏差值大。通入氫氣後，黑點數量大量減少(如圖六(c))，薄膜的表面均勻性大為提升。



圖六. 一般製程之 CIGS 的(a)薄膜均勻度及(b)SEM 剖面圖與加入氫氣於硒化製程中的 CIGS(c)薄膜均勻度及(d)SEM 剖面圖。

圖六(b)為一般製程 CIGS 的 SEM 剖面圖，晶粒較小且底部多處具有孔洞。圖六(d)為通入氫氣後之 SEM 剖面圖，可看出 CIGS 的晶粒較為連續與緻密，相較於底部多孔洞之晶體，大晶粒之 CIGS 之載子傳輸更為優異，證明通入氫氣後對於薄膜均勻性與晶粒成長確有實質幫助。

驗證通入氫氣對於薄膜均勻性的改善後，我們進一步改變氫氣含量為 0%，5%，15% 以及 25% 並進行分析。由圖七(a)發現通入氫氣後，出現了 Na 1s 於 1071.3 eV 的訊號。引入較高濃度氫氣的 CIGS 表面鈉濃度也有提升的趨勢，表示通入氫氣於硒化製程中能夠促使基板中的鈉擴散至 CIGS 中，進而幫助 CIGS 的晶粒成長。在過往文獻中也指出在鈉的催化下，氧分子較容易解離¹⁰，因此在不同



圖七. 不同氫含量之(a) Na 1s, (b) O 1s 與(c) In 3d 之 XPS 分析與(d)元件表現。

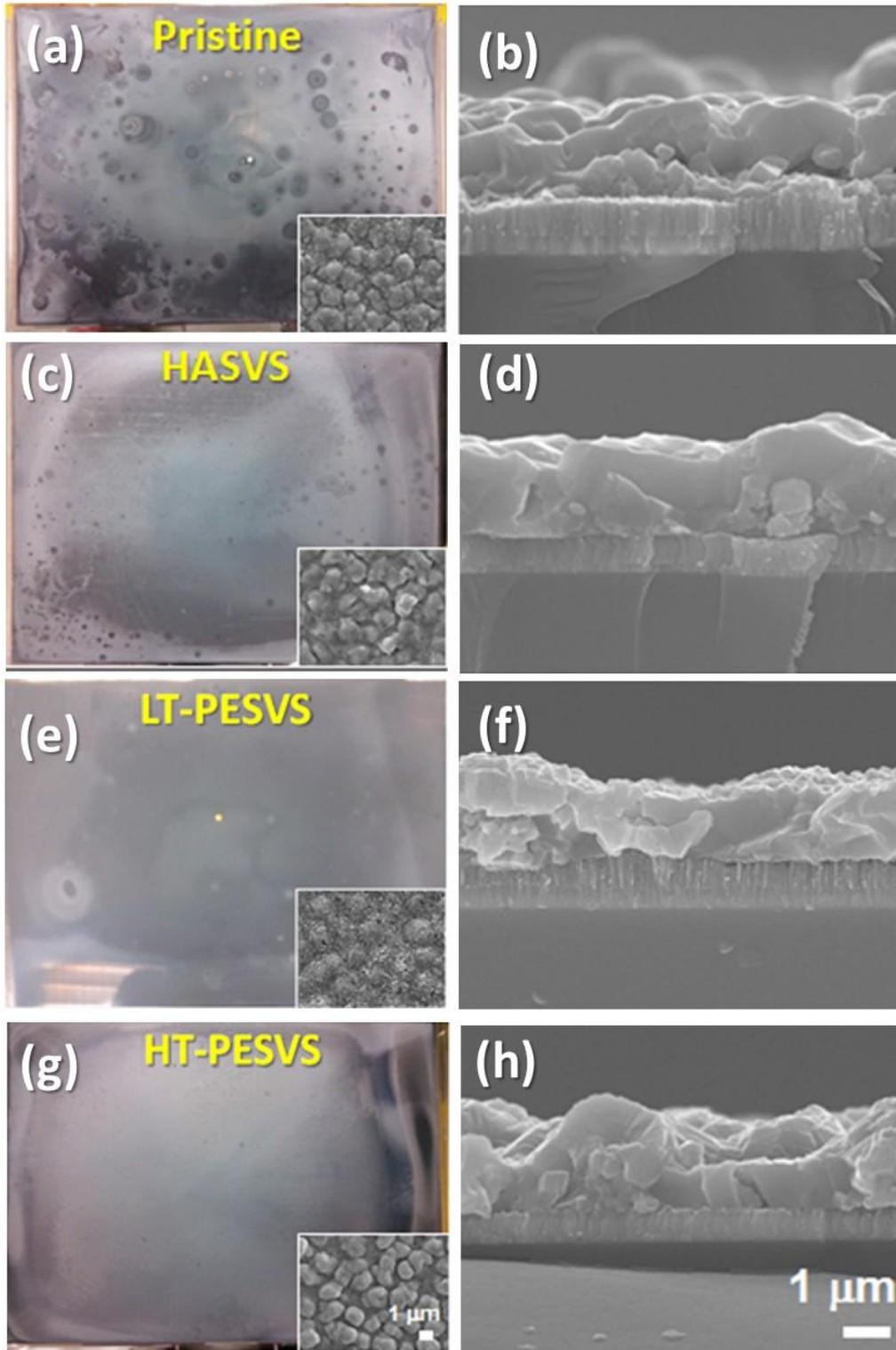
的氫氣含量下，氧表面濃度(圖七(b))與鈉表面濃度具有相同趨勢。此外，隨著氫氣含量的增加，氧的訊號也有往低能量鍵結移動的情形，推測是由於高濃度的氧與鎘和銅進行反應，產生了鎘與銅的氧化物。而銅的鍵結也隨著氫氣含量的增加由輕微缺銅相偏移至極度缺銅相。同時，銅的不對稱訊號也暗示了銅的氧化物(位於 444.7 eV)生成，與氧的 XPS 結果相符。圖七(d)為不同氫氣含量下的元件表現示意圖，隨著氫氣含量增加，元件的表現也逐漸提升，根據前述分析，推測是因為在極度缺銅相的情況下，較多鎘離子占據銅的位置(Cd_{Cu})形成掩埋式的均質 p-n 介面。當氫氣含量高達 25% 時，元件表現卻開始降低，推測是因為表面成份的不同所造成能帶不同，進而限制了開路電壓而導致弱化的元件表現。

Condition	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0 % H ₂	440	29.8	53.9	7.1
5 % H ₂	560	29.5	61.0	10.1
15 % H ₂	540	31.6	63.3	10.8
25 % H ₂	520	28.4	56.7	8.4

表一. 不同氫氣含量的元件表現。

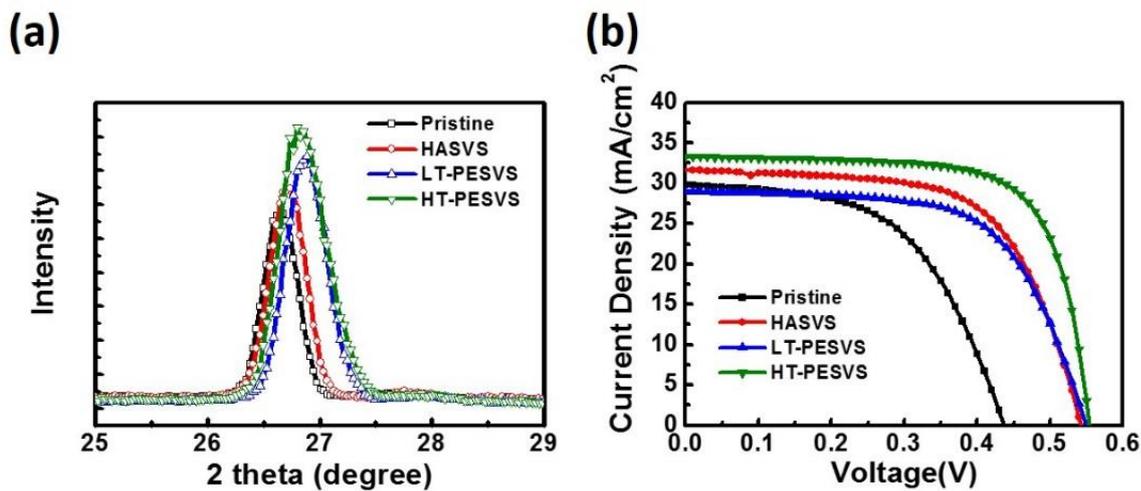
二、 高密度電漿解離硒蒸氣對硒化品質之影響

由上述討論中可知氫氣製程能夠大幅提升元件表現，然而在大面積薄膜均勻度



圖八.一般製程之 CIGS 的(a)薄膜均勻度及(b)SEM 剖面圖、加入氫氣於硒化製程中的 CIGS(c)薄膜均勻度及(d)SEM 剖面圖、高溫電漿氫氣輔助製程硒化製程中的 CIGS(e)薄膜均勻度及(f)SEM 剖面圖及低溫電漿氫氣輔助製程中的 CIGS(g)薄膜均勻度及(h)SEM 剖面圖。

上仍有改善空間，在此我們進一步於氫氣氣氛中藉由電漿解離硒蒸氣成高活性硒自由基，增強硒化表現。圖八所示為一般製程、氫氣製程、低溫氫氣電漿製程與高溫電漿製程之大面積薄膜均勻度與薄膜剖面圖。加上氫氣製程後，薄膜表面黑點減少表示均勻度有所改善，加上電漿製程後薄膜均勻的範圍已有很大的提升，剖面圖也顯示底部晶粒成長情形較一般製程優異。值得注意的是，當我們使用較低溫進行氫氣電漿硒化製程(LT-PESVS)時，薄膜均勻性比起在高溫



圖九. (a) 不同製程之 XRD。 (b) 不同製程之元件表現。

Condition	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Pristine	440	29.8	53.9	7.1
H₂ Assisted	540	31.6	63.3	10.8
LT-PESVS	550	29.0	63.3	10.1
HT-PESVS	550	33.3	71.4	13.2

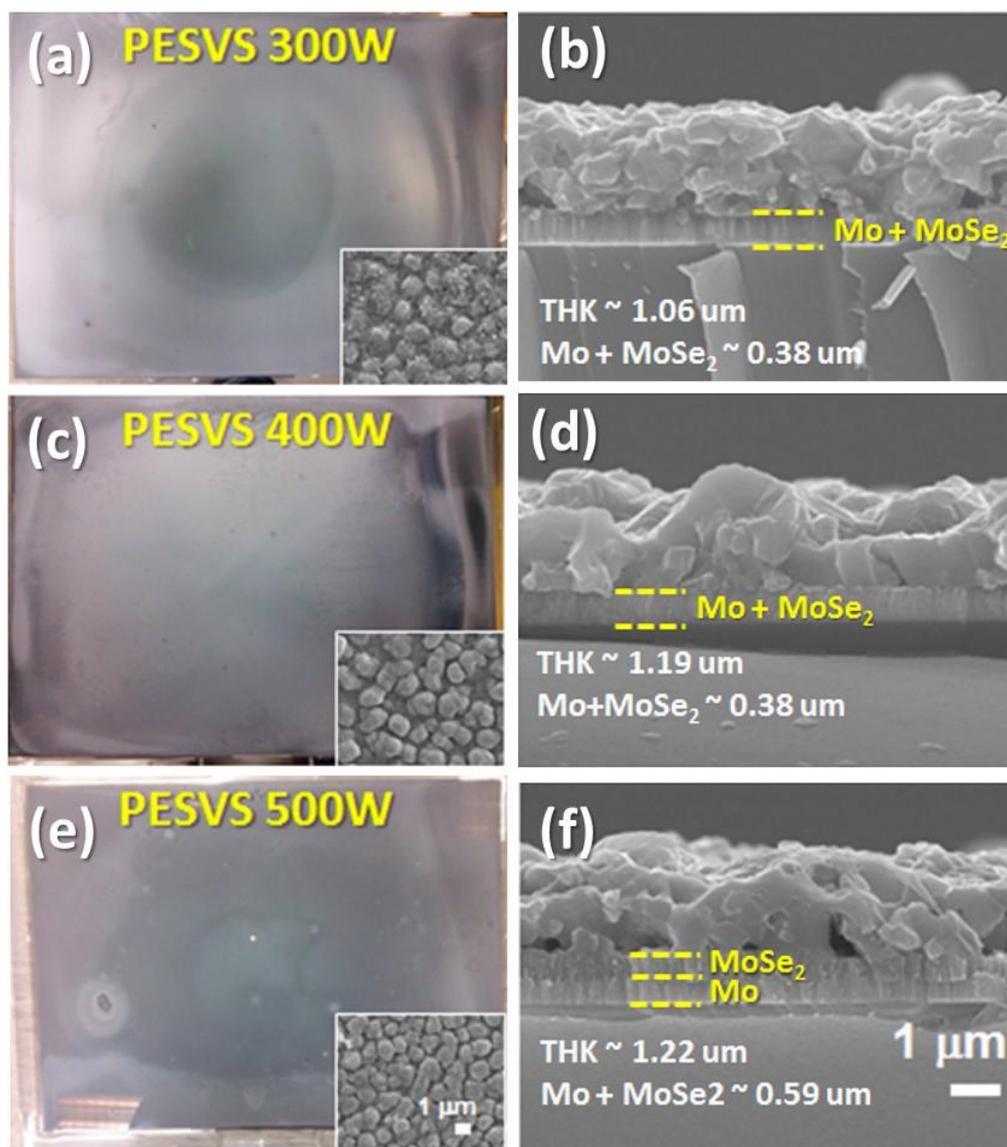
表 2. 不同製程下的元件表現。

下單純通入氫氣進行硒化製程的薄膜均勻性為佳。當使用與氫氣輔助硒化製程一樣的高溫(HT-PESVS)進行硒化時，薄膜均勻性表現更佳，表示在電漿輔助下藉由硒自由基進行反應能夠降低製程溫度，使得硒化更完全。

圖九(a)為在不同情況下之 X-光射線繞射譜，當加入氫氣氣氛後，晶體的結晶性明顯增加，而使用低溫電漿氫氣硒化製程，儘管降低製程溫度，晶體結晶性仍較僅有氫氣氣氛的製程為佳。當硒化溫度維持一樣時，在電漿與氫氣的共同協助下，結晶性更為提升。圖九(b)為各個情況下的元件表現。在一般製程中，由於硒化時鎘會被推擠至底部析出，使得底部晶粒成長不佳而成小晶粒，載子傳輸不易而影響元件表現。上一個實驗中可知通入氫氣後，增加的均質 p-n 介面以及優化的晶粒成長提高了元件表現。同樣溫度的製程中，高活性硒自由基降低反應活化能，大幅促進底部晶粒成長，載子在較大晶粒傳輸時較不易於接面處被復合，進而提升短路電流($29.8\text{mA}/\text{cm}^2 \rightarrow 33.3\text{mA}/\text{cm}^2$)，同時開路電壓也因薄膜成分改變而增加($440\text{mV} \rightarrow 550\text{mV}$)，因此通入氫氣與電漿後的元件表現大為提升，由其餘與一般硒化製程相比，效率更是從 7.1% 增加為 13.2%(如表 2 所示)。此外比較一般製程(Pristine)與在低溫時通入氫氣與電漿製程(LT-PESVS)，由於晶粒成長情況較佳，儘管製程溫度較低，元件表現仍然比一般製程更為優異，更進一步驗證了此低溫製程的可行性。

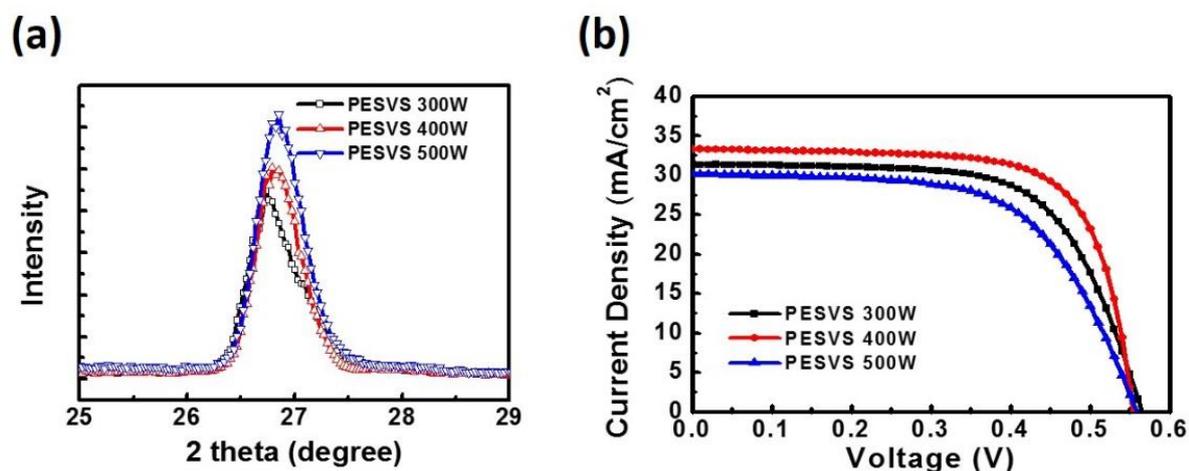
此外，我們試著調控不同電漿製程中的電漿能量分別為 300W, 400W 與 500W。由圖十可發現於薄膜均勻度方面，400W 的電漿參數下成膜顏色一致，具有最均勻之大面積薄膜。接者藉由 SEM 剖面圖可看出，在 300W 的情形中 CIGS 的晶粒較小且晶界也較多，增加電漿能量至 400W 後，CIGS 晶體成長為

較大顆粒，晶粒連續且緻密，再進一步提升電漿能量至 500W 後，晶體有更加連續的趨勢，然而也同時發現底部的 Mo 與 MoSe₂ 層與其他參數相比明顯變厚，表示在高功率的電漿供應下導致過量的硒擴散進入 CIGS 中而產生過厚的 MoSe₂ 生成，同時也造成底部的孔洞率較高，不利於載子傳遞。此外，我們藉



圖十. 電漿氫氣輔助製程於電漿能量為(a)300 W 薄膜均勻性與(b)SEM 剖面圖、(c)400W 薄膜均勻性與(d)SEM 剖面圖及(e)500W 之電漿氫氣輔助製程的薄膜均勻性與(f) 500W 之 SEM 剖面圖比較。

由 XRD 來分析不同電漿功率的 CIGS 結晶性(如圖十一(a))。當電漿能量較低時，結晶性較差，增加電漿能量後提供更高密度之硒自由基生成並與前驅物反應一而增加結晶性，到 500W 時有最佳的結晶性，此 XRD 結果與 SEM 的剖面圖相符。在元件表現方面(圖十一(b))，在 300W 的情況下由於底部小晶粒多而影響元件表現。隨著電漿能量提升至 400W，其較佳結晶性也促進了元件表現。我們繼續提高功率至 500W，儘管從 XRD 的結果顯示在此參數下具有較佳的結晶性，然而從 SEM 剖面圖發現過度硒化造成晶體底部的高孔洞率使得元件表現不如



圖十一. 不同能量之電漿氫氣輔助製程之 (a)XRD 與 (b)元件表現。

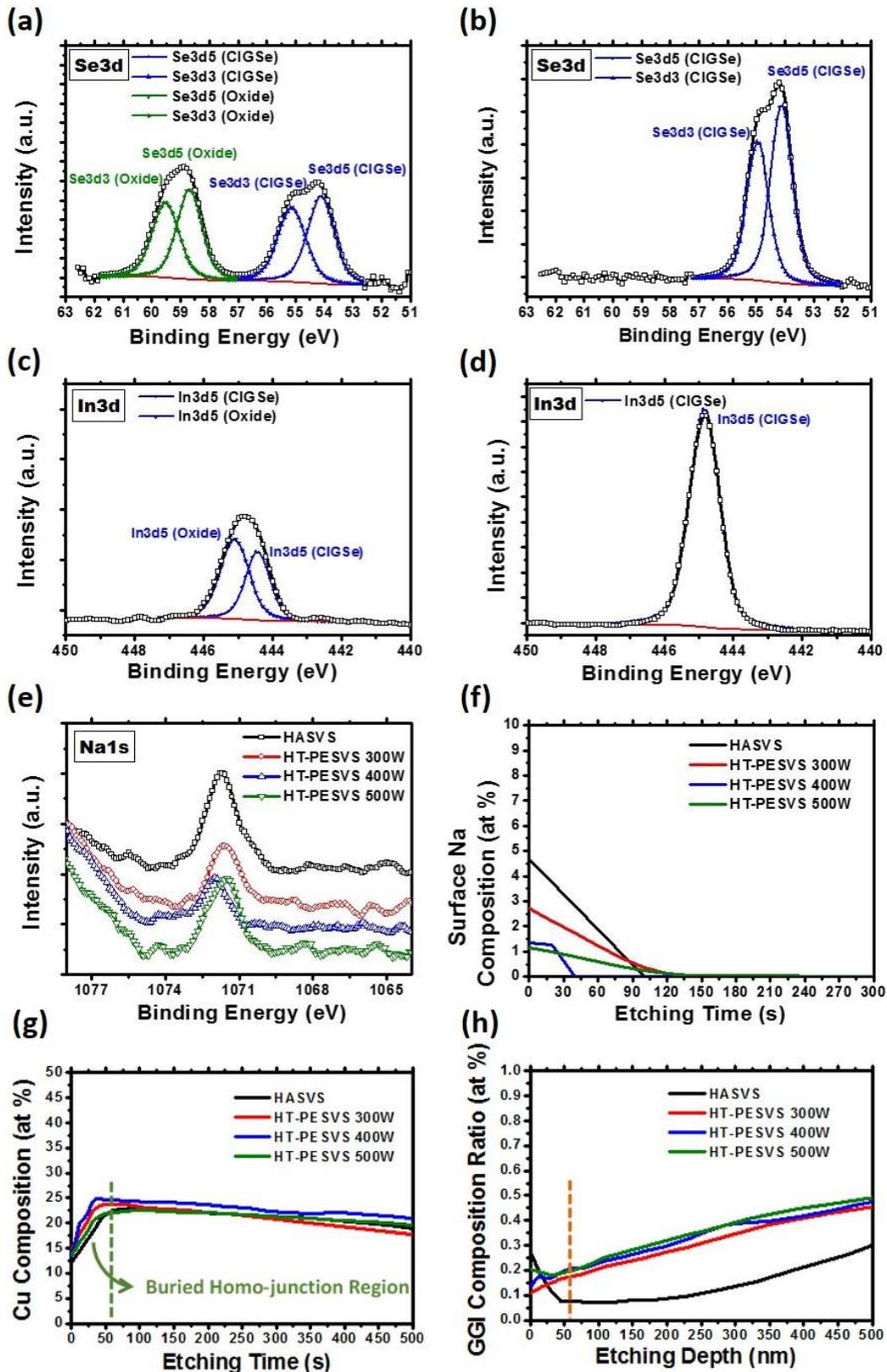
Condition	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Plasma 300W	570	31.3	65.7	11.7
Plasma 400W	550	33.3	71.4	13.2
Plasma 500W	560	30.2	61.1	10.3

表 3. 不同製程下的元件表現。

預期。相較於一般製程的 CIGS 元件表現(如表 2)，優化後(如表 3)的電漿能量(400W)開路電壓由 440mV 提升至 550mV，短路電流由 29.8mA/cm² 提升 33.3mA/cm²，填充因子由 53.9% 提升至 71.4%，效率更是由 7.1% 提升至 13.2%。

驗證電漿硒化對於元件的助益後，我們進一步進行 XPS 分析。圖十二(a)與 (b)分別為氫氣輔助硒化製程與氫氣電漿輔助硒化製程之 Se 3d 鍵，相比之下顯示當只通入氫氣時，除了 CIGS 鍵結外也同時多了氧化物的存在，由前一章節討論結果可知在高濃度氫氣氣氛下能夠提升鈉在表面的含量，進而透過鈉催化使氧分子解離，在此偵測到的氧化物訊號推測為解離後的氧佔據了硒空缺而產生的訊號，而通入電漿後之硒原子被解離較完全，與前驅物反應性佳，生成之 CIGSe 表面硒空缺相對減少。圖十二(c)與(d)分別為氫氣製程與加入電漿製程之 In 3d 鍵結，在無通入電漿時，In 3d 訊號較寬，經過軟體解析訊號後發現氧化物與 CIGS 鍵結同時存在於此訊號中，加入電漿後訊號變得較尖也顯示只有 CIGS 的鍵結形成，此結果與 Se 3d 的訊號表現相符。由上一章節討論顯示鈉與氧含量息息相關，此外鈉能夠幫助 CIGS 晶粒成長，因此我們對鈉也進行了 XPS 解析。圖十二(e)比較了無電漿製程(HASVS)與不同能量下的電漿製程(HT-PESVS)，加入電漿製程的鈉訊號明顯下降許多，於圖十二(f)中的 XPS 縱深分析中也顯示通入電漿製程後 CIGS 的表面鈉含量是相對較低的。為了更精確推測通入電漿後對於薄膜本身特性的影響，我們分析銅濃度與鎵於 CIGS 中 IIIA 部分占的比例 (Ga/(Ga+In), GGI)縱深變化。圖十二(g)顯示通入氫氣後之高濃度氧產生會促使銅離子離開原本佔據的晶格位置而擴散至底部區域，進而在 CIGS 表面形成缺銅相，使得後續緩衝層製程中鎳佔據銅空缺形成掩埋式界面而提升元件表現。而

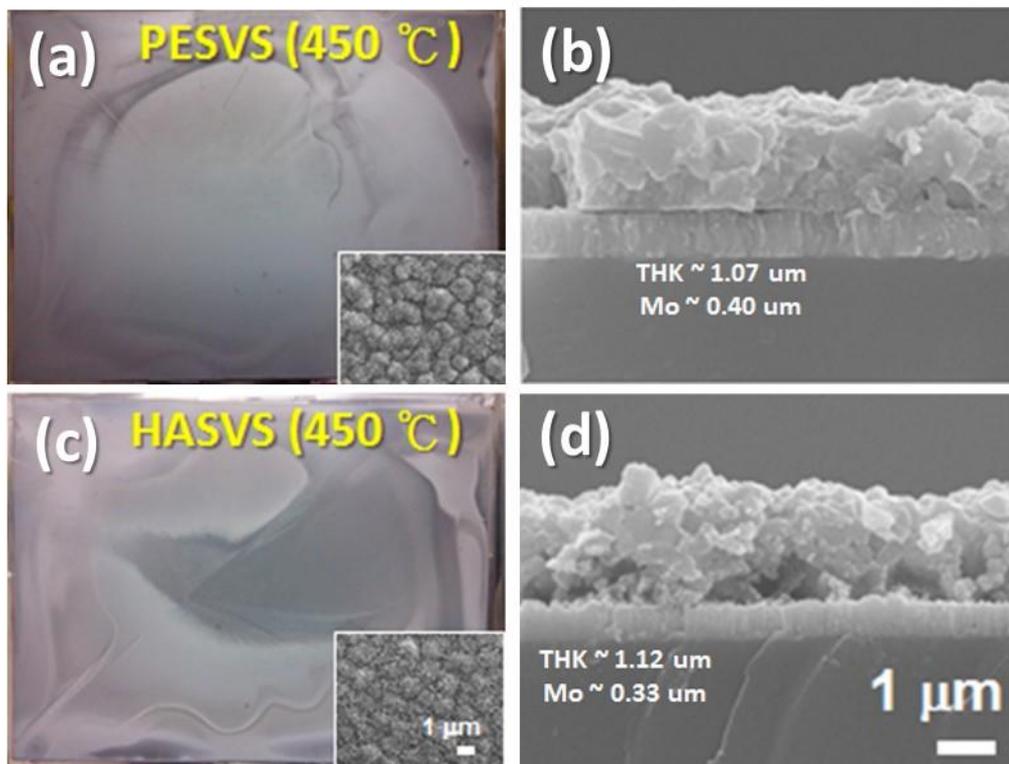
在加入電漿製程的情況下氧離子含量降低，因此缺銅的情形較氫氣製程薄弱，從表三也觀察到當電漿能量增加時，元件之開路電壓逐漸降低。在一般製程中，



圖十二. (a)氫氣製程與(b)氫氣電漿製程之 Se 3d 及(c)氫氣製程與(d)氫氣電漿製程之 In 3d 及(e)各個製程之 Na 1s XPS 分析以及各個製程中(f)Na、(g)Cu 及(h)GGI 之 XPS 縱深分析。

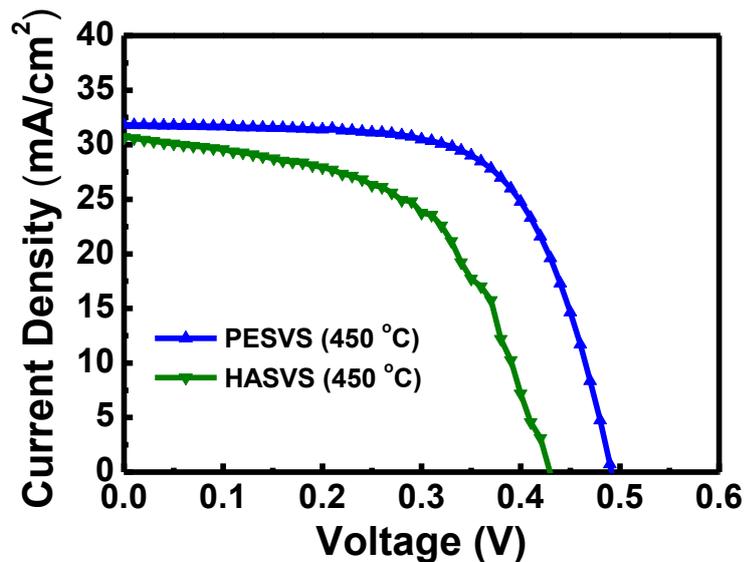
由於硒較易與鈹反應，鎩原子常被推擠至底部，因此薄膜表面常為 CIS 而底部為 CGS。然而由圖十二(h)顯示通入電漿製程後，硒會加速與鎩的反應使得表面的鎩含量增加，進而擴大表面能係而強化元件表現。

在上述討論中已驗證電漿製程對元件的增益表現，因此我們嘗試於高活性硒自由基的硒化製程中降低製程溫度，期許能夠維持元件一定水準。圖十三顯示於低溫進行電漿製程時，薄膜表面均勻度表現遠比無電漿輔助製程為佳，而 SEM 剖面圖也於電漿製程中展現了較大與連續的晶粒(如圖十三(b))，無電漿製程之 SEM 圖底部空洞率較多，晶粒也較小(如圖十三(d))。圖十四可以明顯看出在低



圖十三. 低溫電漿氫氣輔助製程之(a)薄膜均勻性與(b)SEM剖面圖及低溫氫氣輔助製程之(c)薄膜均勻性與(d)SEM剖面圖。

溫製程中，通入電漿的元件表現明顯較佳。在電漿輔助下使鎵於薄膜表面濃度得增加進而增益開路電壓(430mV→490mV)，而晶粒成長較完整之薄膜減少晶界數量，強化載子傳輸而提供較高短路電流(30.7mA/cm²→31.8 mA/cm²)，進而促進整體元件表現(7.3%→10.3%)。由此結果來看，降低硒化製程溫度已指日可待。



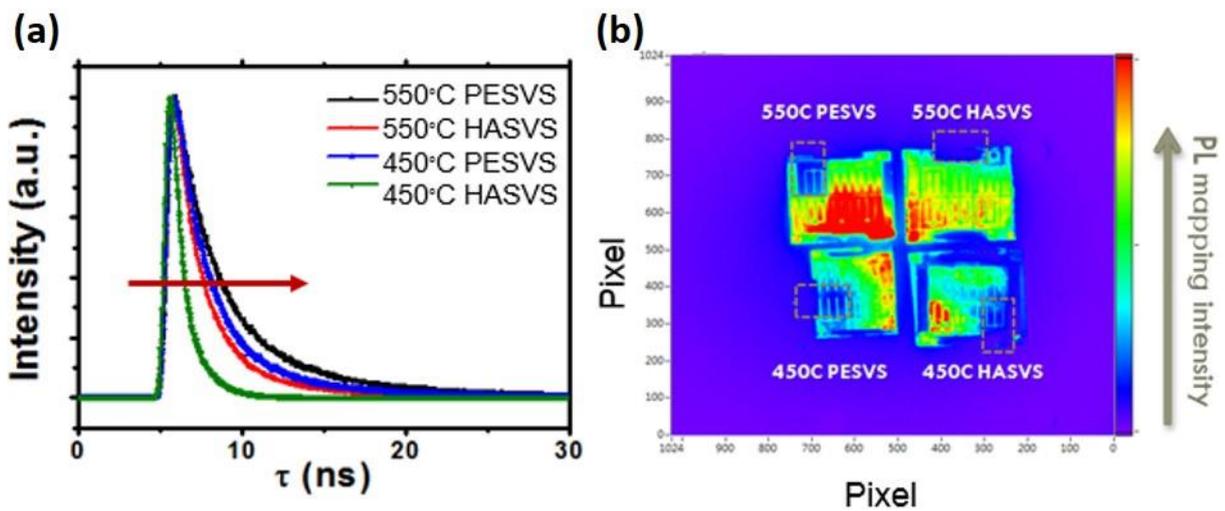
圖十四. 低溫製程中有無電漿製程之元件表現比較。

最後，我們比較一般製程溫度與低溫製程溫度下，有無通入電漿製程對薄膜的缺陷影響。圖十五顯示同為一般製程溫度(550°C)時，加入電漿製程之載子生命週期比起沒加入電漿為長。於低溫製程(450°C)也可到相同趨勢。值得注意的是，低溫製程中通入電漿的載子生命週期仍比一般製程溫度中不加電漿的薄膜生命週期為長，代表於電漿的幫助下，我們已可成功降低製程溫度仍有優化之元件表現。圖十五(b)顯示於電漿製程的試片中 PL 強度皆大於同溫度下的無電漿製程，同時高強度 PL 訊號範圍於電漿製程的試片中範圍也較大，表示在電漿製程的輔助下能夠得到大面積且品質佳的薄膜，此結果與薄膜均勻度及 SEM 剖

面圖相符。

Cond.	η (%)	FF	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (avg. %)
450°C PESVS	10.3	66.0	490.0	31.8	8.9 ± 0.6
450°C HASVS	7.3	55.4	430.0	30.7	6.0 ± 1.1

表 4. 低溫製程中有無電漿製程之元件表現。



圖十五. 不同製程之(a)TRPL 與(b)PL mapping。

Condition	PESVS	HASVS	PESVS(450°C)	HASVS(450°C)
t1 / t2 (ns)	7.24/2.41	5.56/1.75	6.64/2.02	1.74/0.75

表 5. 不同製程下之載子生命週期。

三、 結論

由以上討論可知，於硒化製程中通入氫氣能夠提升鈉於薄膜表面的含量，促進晶粒成長而優化元件表現，而鈉催化造成高濃度氧解離進而促使銅擴散，使得表面形成極缺銅相，於後續水浴法沉積硫化鎘時更能產生大量 Cd_{Cu} ，形成掩埋式界面而增益元件表現。而加入電漿製程引入高活性硒自由基能促進硒與鎘的反應速率，避免一般製程中的背向鎘析出，提升鎘於薄膜表面的濃度而擴大 CIGS 表面能係，進而優化開路電壓。高反應性之硒自由基也能促進晶粒成長為連續且高品質之薄膜，改善元件表現。最後我們更成功降低製程溫度並維持一定元件水準，此低溫製程除了能夠降低製程成本，也能提供多元化的基板選擇，必能利於太陽能產業的發展與應用。

肆、 参考文献

1. Jackson, P.; Hariskos, D.; Wuerz, R.; Kiowski, O.; Bauer, A.; Friedlmeier, T. M.; Powalla, M., Properties of Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **2014**, 9999.
2. Moon, D. G.; Yun, J. H.; Gwak, J.; Ahn, S.; Cho, A.; Shin, K.; Yoon, K.; Ahn, S., Cu(In,Ga)Se₂ thin films without Ga segregation prepared by the single-step selenization of sputter deposited Cu-In-Ga-Se precursor layers. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (12), 9914-9921.
3. Liang, H.; Avachat, U.; Liu, W.; van Duren, J.; Le, M., CIGS formation by high temperature selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere. *Solid-State Electronics* **2012**, 76 (0), 95-100.
4. Nakamura, N.; Takahama, T.; Isomura, M.; Nishikuni, M.; Yoshida, K.; Tsuda, S.; Nakano, S.; Ohnishi, M.; Kuwano, Y., The Influence of the Si-H₂ Bond on the Light-Induced Effect in a-Si Films and a-Si Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28 (10R), 1762.
5. Lee, D. W.; Seol, M. S.; Kwak, D. W.; Oh, J. S.; Jeong, J. H.; Cho, H. Y., Hydrogen effects on deep level defects in proton implanted Cu(In,Ga)Se₂ based thin films. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (20), 6382-6385.
6. Mitzi, D. B.; Yuan, M.; Liu, W.; Kellock, A. J.; Chey, S. J.; Gignac, L.; Schrott, A. G., Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (7), 2158-2162.
7. Chia-Hua, H.; Shih, Y. C.; Wen-Jie, C.; Chun-Ping, L. In *Impacts of process parameters on CIGS solar cells prepared by selenization process with Se Vapor*, Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT), 2010 10th IEEE International Conference on, 1-4 Nov. 2010; 2010; pp 2019-2021.
8. Phase, I., Plasma-Assisted Coevaporation of S and Se for Wide Band Gap Chalcopyrite Photovoltaics. **2004**.
9. Ishizuka, S.; Yamada, A.; Shibata, H.; Fons, P.; Sakurai, K.; Matsubara, K.; Niki, S., Large grain Cu(In,Ga)Se₂ thin film growth using a Se-radical beam source. *Sol.*

Energy Mater. Sol. Cells **2009**, *93* (6–7), 792-796.

10. Ishizuka, S.; Yamada, A.; Islam, M.; Shibata, H.; Fons, P.; Sakurai, T.; Akimoto, K.; Niki, S., {Na-induced variations in the structural, optical, and electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films}. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (3), 034908.