行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

高效能 HIT 太陽能電池之鈍化層製程研發 Research and development of high quality passivated layer in the HIT solar cells

計畫編號:1052001INER006

受委託機關(構):國立清華大學

計畫主持人: 柳克強

聯絡電話:0922083477

E-mail address: kcleou@nthu.edu.tw

核研所聯絡人員:陳信良

報告日期: 105年12月21日

Abstract

The purpose of this project is to investigate plasma discharge characteristics using numerical simulation analysis of very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF PECVD) plasmas for application in high conversion efficiency HIT solar cells. Numerical simulation based on fluid model was employed for analysis of 80MHz capacitively coupled SiH₄/H₂ plasmas. From simulation results, as hydrogen dilution ratios increases, the H/SiH₃ flux ratio increases but Si₄H₉/SiH₃ flux ratios drops, respectively. Consequently, this may lead to an increase of the hydrogen content and a lower chance of generating micro-voids in the deposited a-Si film. However, the values of Si₄H₉/SiH₃ flux ratios for the 80 MHz RF plasma are much higher than that of the 27MHz RF plasma. This may result in a great impact of the passivation quality of the a-Si film. The second task of this study was to investigate the effect of plasma densities on the electromagnetic field uniformity in the 5.5 generation 80 MHz large area capacitively coupled plasma reactor at INER by using 3D electromagnetic simulation analysis. The non-uniformity of the time averaged electric field $\langle E_{rf} \rangle$ can be kept to a value less than 10% if the electron number density of plasma is lower than $\sim 1 \times 10^{14} (\text{m}^{-3})$.

Keyword: VHF PECVD, Amorphous Silicon thin-film

中文摘要

本研究配合核研所開發之工業級長線型 VHF PECVD 進行 HIT 太陽 能電池之鈍化層本質非晶矽薄膜製程開發的研究。首先以流體模型 數值計算分析甚高頻(80 MHz)SiH4/H2 電漿在非晶矽製程條件之特性。 模擬結果顯示,增加氫氣稀釋比時到達基板的 H/SiH3 以及 Si4H9/SiH3 通量密度比分別上升以及下降,所以增加氫氣稀釋比,應可提升薄 膜氫含量以及降低微孔洞發生機率,此現象將有利薄膜鈍化品質的 提升,但在不同的氫氣稀釋比以及壓力環境下,80 MHz 射頻電漿之 到達基板的 Si₄H₉/SiH₃ 通量密度比都遠大於 27 MHz 射頻,對於薄膜 的鈍化效果可能有不利之影響。本計畫同時亦以電磁模擬計算分析 核研所開發之 5.5 代 VHF PECVD 機台之射射電磁場分布,設計可符 合工業鍍膜之時間平均電場均勻度需求,並探討電漿密度對時間平 均電場〈Erf〉空間分布之影響。從模擬結果顯示,於低電漿之電子 密度環境下,能藉由雙駐波疊加原理有效改善其均勻性,電漿密度 低於 $1x10^{14}$ (m⁻³)時,〈 E_{rf} 〉值非均勻性小於 10%。

關鍵字:電漿化學氣相沉積、非晶矽薄膜。

作者及所屬單位

作者	職稱	服務單位	部門
(Author)	(job title)	(company)	(department)
柳克強	教授	國立清華大學	工程與系統科學系
張進榮	研究生	國立清華大學	工程與系統科學系
張崇綸	研究生	國立清華大學	工程與系統科學系

目錄

Abs	ct	<u>2</u>
<u>摘</u>		4
<u>—.</u>	畫緣起與目的	8
<u>二.</u>	究方法與過程	9
<u>三.</u>	要發現與結論	17
四.	考文獻	22

一、計畫緣起與目的

近年來,HIT (heterojunction with intrinsic thin layer)太陽能電池由於 具高轉換效率(最佳紀錄為 25.6%),是為日本 Sanyo (2009 年已被 Panasonic)所研發的 HIT (heterojunction with intrinsic thin layer)太陽 能電池,其商業電池模組效率達到 20%,實驗室光電轉換效率在 2014 年達到 25.6%,其特色為高 V_{oc} 以及高少數載子壽命,且電池能夠雙 面受光,在佔地面積相同的情況下,平均發電量較傳統電池高,而 HIT 高 V_{oc} 關鍵在於材料結構中,本質非晶矽薄膜對矽晶片表面懸鍵 的鈍化效果,因此如何沉積出良好品質的本質非晶矽薄膜為其重要 議題。

在太陽電池製造過程中,電漿製程扮演極重要之關鍵角色。相較於其他製程技術,電漿輔助/增強製程較潔淨、節能與具彈性,同時具獨特之化學物理特性,因此深具發展潛力^{3,4}。在矽薄膜製程技術方面,主要製造方法為電漿輔助化學氣相沈積(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD),電漿源為電容耦合式放電(capacitively coupled plasma, CCP),傳統多使用 13.56 MHz 之射頻(radio frequency, rf)電源,近年特高頻(very high frequency, VHF,或稱極高頻/甚高頻,頻率在 30 MHz - 300 MHz)電漿則極受重視,在

矽薄膜 PECVD 製程應用之發展快速。VHF 電漿由於操作頻率高,相對之波長較短,在電漿腔/電極之駐波效應(standing wave effect)5.6 較射頻電漿嚴重,使得 VHF 電漿不易達到工業量產上大面積與高均勻度之需求。過去之相關研究對 VHF 電漿不均勻性之物理機制如駐波效應(standing wave)、邊緣效應(edge effect 或稱傳輸線效應 telegraph effect)與趨膚效應(skin effect)等已有初步瞭解5-7,研究亦顯示在高鍍率之製程條件下,功率吸收分佈為電漿與鍍膜之均勻性之關鍵因素8,相關研究同時建立分析與設計之方法如傳輸線模型9,10(distributed transmission line model)或數值模擬11,12,亦提出可能之解決方法,例如電極多點輸入5,6,13與利用非平面曲線電極(透鏡效應, lens effect, Gaussian Shaped electrode, etc)9,14。

電漿特性除電源功率分佈之掌控外,電漿中之氣相與表面之物理與 化學反應機制亦為重要因素,本質非晶矽鍍膜 PECVD 電漿氣體成 份以 SiH4, H2與 Ar, He 為主,相關之反應與其參數文獻雖已見發表, 仍須蒐集與比較驗證 ^{15,16}。其中 SiH4 電漿中 Si_xHm 系列分子易於氣 相形成長鍊或原子團 (Si cluster),相關之反應極為複雜,但對矽薄 膜成長而言,應避開其產生之製程參數區,因此 PECVD 電漿之模 擬計算多不考慮 Si cluster 之產生 ^{16,17},但實驗上應監控電漿中 Si cluster之產生與其密度等,以確實掌握電漿特性。SiH4/H2電漿應用 於矽薄膜沉積雖已有數十年歷史且目前於 TFT-LCD 與 Si 薄膜太 陽電池製造之使用甚廣,其電漿之數值模擬計算發表於文獻者極為 有限 ^{11,15-17},由於 a-Si 鍍膜 PECVD 電漿多操作於較高氣壓(~100 mtorr - 10 torr),皆採用流體模型,且均未考慮電磁特性。

本計畫主要目標,為建立應用於矽基薄膜太陽電池 VHF 矽烷/ 氫氣電漿之模擬計算分析,並探討相關電漿以及矽薄膜成長之物理 與化學機制,協助開發高效能 HIT 太陽能電池之鈍化層製程。主要 工作包括電漿源 VHF 電漿放電模擬計算、SiH4/H2電漿以及矽薄膜 成長之物理與化學機制分析探討亦結合核研所現有 80 MHz 工業級 長線型 VHF PECVD機台,發展 HIT 之本質非晶矽薄膜成長之製程; 同時利用電磁模擬軟體進行電磁場分布計算,使得雙駐波疊加技術 可進一步達到預期之電漿放電均勻度。

二、研究方法與過程

一、VHF 矽烷/氫氣電漿模擬部分

主要探討放電時各類活性粒子密度隨操作參數如輸入功率、氣體流量比及射頻頻率之變化。利用已建立之反應式資料庫,考慮20種粒子、50條氣體反應式及15條表面反應式,擬使用現有電漿模擬計算軟體 ESI-CFD-ACE+,其以連續方程式與動量守恆方程式描述電漿中各粒子隨時變的空間分佈情形,及以能量方程式可求得電子溫度的分佈情形,最後以帕松方程式解得空間隨時變之電場,利用此模擬軟體可求得矽烷/氫氣電容耦合式電漿隨操作參數改變之時空動態變化,符合本研究所需。

二、VHF-PECVD 之電磁場分布

模擬 VHF-PECVD 之電磁場分布,配合核研所開發 5.5代 VHF PECVD 設計出可符合工業鍍膜之均勻度需求。然而,現今 VHF PECVD 之困難點之一在於電漿的非均勻性放電,使用方法可利用電磁模擬軟體(Ansoft-HFSS),模擬裝置之電磁場分布,利用多點饋入以及雙駐波疊加技術將腔體中駐波效應有效降低,達到 5.5代(鍍膜區間:1.4 m x 1.1 m) VHF PECVD 之預期成效。

三、主要發現與結論

一、 VHF 矽烷/氫氣電漿模擬部分

(1-1) 不同氫氣稀釋比 $R_H = [H_2]/[SiH_4]影響模擬計算分析$

針對不同氫氣稀釋比例之電漿環境下分析 SiH4/H2 電漿的放電特性,固定 SiH4 氣體流量為 15 sccm,調整 H2 氣體流量,將氫氣稀釋比例設定範圍為 1.5-6 以達到沉積非晶矽之標準並分析其電漿的物理以及化學等特性,其他電漿環境參數設定如表一所示。

(1-2) 不同氫氣稀釋比對電子密度以及接地電極端電位差的影響

由圖一模擬結果顯示當氫氣稀釋比例上升時,時間平均電子密度也跟著上升,範圍大約介在 3 x 10¹⁵ (m⁻³) - 6 x 10¹⁵ (m⁻³),原因為當腔體壓力固定在一定值 120Pa 時,H₂ 的分壓上升,由於 H₂ 游離能較SiH4 低,所以 H₂ 電漿比 SiH4 電漿容易點起,所以若輸入相同功率,氫氣稀釋比較大的電漿其電子密度會較高。圖二顯示,在 27.12 MHz以及 80MHz 射頻電漿環境下改變不同氫氣稀釋比例,接地電極端電位差都隨著氫氣稀釋比增加而上升,但改變量不大,此電位差會提供離子能量加速其到達基板,可判斷離子對基板轟效應將隨著氫氣稀釋比增加而變大。

(1-3) 不同氫氣稀釋比對鍍膜粒子通量密度比的影響

由圖三(a-b)顯示,在射頻為 27.12 MHz 與 80 MHz 時到達基板的 H/SiH3 通量密度比都隨著氫氣稀釋比增加而上升,而到達基板的 Si4H9/SiH3 通量密度比則都隨著氫氣稀釋比增加而下降,所以增加氫 氣稀釋比,應可提升薄膜氫含量以及降低微孔洞發生機率,此現象 將有利薄膜鈍化品質的提升,但在 80 MHz 電漿環境下上述兩者的通量密度比值都相較 27.12 MHz 電漿環境下大,甚至到達基板的 Si4H9/SiH3 通量密度比值高了兩個數量級,可判斷高頻環境下,高階 矽烷形成機率較高。

(2-1) 不同壓力影響模擬計算分析

由於頻率效應主宰電子加熱機制,導致高頻下需要提供較高的功率以點起電漿,而藉由本團隊之前的模擬顯示低功率電漿環境下可沉積出品質較好的薄膜,所以此部分高頻電漿模擬參數設定為不同壓力環境下,最低點起電漿的功率以進行分析,其參數設定如表二所示。

(2-2) 不同壓力對平均電子密度以及接地電極端電位差的影響

由圖四所示,平均電子密度隨著壓力上升而下降,但由於高壓

下的功率也較高所以其下降趨勢較緩,介在 3 x 10¹⁵ (m⁻³) – 4 x 10¹⁵ (m⁻³)之間。而由圖五顯示在射頻為 27.12 MHz 與 80 MHz 時接地端電極電位差隨著壓力增加而下降,可望藉由增加壓力以減少其離子轟擊效應。

(2-3) 不同壓力對鍍膜粒子通量密度比的影響

由圖六(a-b)所示,在射頻為 27.12 MHz 與 80 MHz 時到達基板的 H/SiH3 通量密度比都隨著壓力增加而下降,而到達基板的 Si4H9/SiH3 通量密度比則都是低壓時偏高,高壓時偏低的現象。由比值來判斷,則發現於 27.12 MHz 電漿環境下到達基板的 H/SiH3 通量密度比以及到達基板的 Si4H9/SiH3 通量密度比分別高於以及低於 80MHz 電漿環境,由此趨勢發現,不同壓力電漿環境下,低頻將有利於薄膜的鈍化效果。

二、 VHF-PECVD 之時間平均電場分布

圖七(a)為 5.5 代 VHF PECVD 腔體模型結構圖,電漿放電區域 1600 (mm) x 1400 (mm) x 20 (mm),圖中 1、2、3、4 分別代表四個 訊號饋入處,之後再將其分波,達到多點饋入以及利用雙駐波疊加 技術將腔體中駐波效應有效降低,而腔體內部則定義 sheath 材料以 達到模擬電漿環境的真實狀況,如圖七(b)所示,我們再針對腔體內 為真空環境以及不同電漿環境進行模擬分析與比較其電磁場均勻分布狀況。

電磁模擬計算當中,電漿環境由電漿之相對介電常數以及損失正切值(tanδ)所定義,而其值受電漿密度 p、電子碰撞頻率vm以及射頻頻率ω影響,關係式為式(1-2),由表三以及圖八顯示電漿之相對介電常數及損失正切值與電漿之電子密度的關係,當電漿頻率與電子碰撞頻率相等又遠大於射頻頻率時,相對介電常數會趨近於零,導致損失正切值在電子密度為 2.38x10¹⁵(m⁻³)附近時無限大。

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + v_m^2)}$$
 $\sharp (1)$

$$\tan \delta = \frac{\frac{\omega_p^2 v_m}{\omega(\omega^2 + v_m^2)}}{|\varepsilon_r|}$$
 \sharp (2)

(1) 真空狀態時的電場均勻性分析

表四為真空環境下輸入射頻電壓與相位大小,利用雙駐波疊加技術將腔體中駐波效應有效降低,當腔體為真空狀態時,其時間平均電場 $\langle E_{rf} \rangle$ 非均勻性在範圍 $1400 \, (mm) \, x \, 1100 \, (mm)$ 裡可達 $5.26 \, \%$,其時間平均電場空間分布如圖九所示。

(2) 電漿狀態時的電場均勻性分析

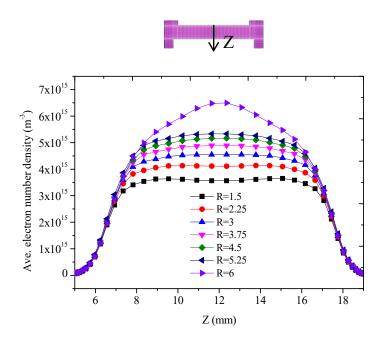
當電漿產生時,射頻電場分布會受影響,由圖十(a-c)顯示,當輸入與真空狀態下均勻性良好一樣的訊號時,其〈Err〉將變得非常不均勻,此狀況可經由雙駐波疊加原理進行改善,改善結果如圖十(d-f),發現當電漿密度為 $1x10^{14}$ (m^3)時,可有效達到〈Err〉之非均勻性小於 10%,但當電漿密度增高時,由於趨膚效應增強,所以射頻功率集中於電漿表面,原方法對射頻電場均勻度改善效果極有限,最佳狀況為兩邊輸入同相位、振幅,但其〈Err〉不均勻度仍高。圖十一顯示最佳化後之〈Err〉非均勻性隨電漿密度上升,電漿密度低於 $1x10^{14}$ (m^{-3})〈Err〉非均勻性小於 10%,主要是其相對介電常數接近真空狀況,而當電子密度上升時,其均勻性雖然可藉由改變輸入訊號振幅大小以及相位進行改善,但其改善狀況都有限。

結論

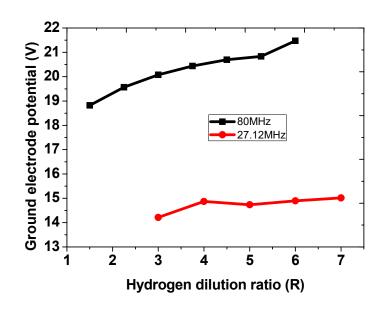
從模擬結果顯示,在80 MHz 以及27 MHz 射頻電漿,增加氫氣稀釋 比時到達基板的 H/SiH3 通量密度以及 Si4H9/SiH3 通量密度分別會上 升以及下降,其基板端電極電位差也會提升,所以當電漿環境為沉 積非晶矽薄膜時,增加氫氣稀釋比,將有機會提升薄膜氫含量以及 降低微孔洞發生機率,將有利薄膜鈍化品質的提升,但也將有可能 因離子轟擊效應增強而導致薄膜成長不均勻。從不同壓力影響模擬 顯示,H/SiH3到達基板的通量密度比以及 Si4H9/SiH3 到達基板的通量 密度比皆會隨著壓力增加而有下降的趨勢,但高頻下不同壓力的 Si₄H₉/SiH₃到達基板的通量密度比皆較高,此現象將不利於薄膜的鈍 化效果。從模擬核研所 5.5 代 VHF PECVD 之〈 E_{rf} 〉空間分布結果 顯示,最佳狀況之非均勻性〈Erf〉與腔體內電漿之電子密度趨近正 比關係,由於低電子密度之電漿環境其相對介電常數接近真空狀態, 以及趨膚現象能消除腔體中央駐波高峰,所以能藉由雙駐波疊加原 理有效改善腔體內部 $\langle E_{rf} \rangle$ 之均勻性,電子密度低於 $1x10^{14}$ (m⁻³)時 $\langle E_{rf} \rangle$ 非均匀性小於10%。

四、參考文獻

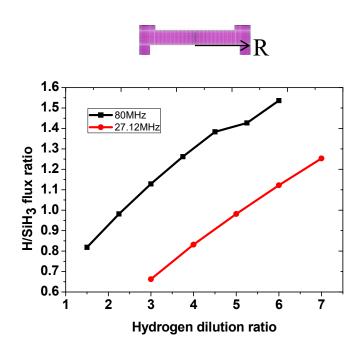
- 1. J. Poortmans, and and V. Arkhipov, (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
- 2. R. Brendel, Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells: Physics and Technology, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2003).
- 3. A. J. L. M. A. Lieberman, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2 ed. (Wiley, New York, 1994).
- 4. P. F. R.d'Agostino, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, and Arefi-Khonsari, (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
- 5. P. Chabert, J. Phys. D-Appl. Phys. 40 (3), R63-R73 (2007).
- 6. L. Sansonnens, A. A. Howling and C. Hollenstein, Plasma Sources Sci. Technol. 15 (3), 302-313 (2006).
- 7. M. A. Lieberman, J. P. Booth, P. Chabert, J. M. Rax and M. M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. 11 (3), 283-293 (2002).
- 8. B. Strahm, C. Hollenstein and A. A. Howling, Prog. Photovoltaics 16 (8), 687-691 (2008).
- 9. P. Chabert, J. L. Raimbault, J. M. Rax and A. Perret, Phys. Plasmas 11 (8), 4081-4087 (2004).
- 10. P. Chabert, J. L. Raimbault, J. M. Rax and M. A. Lieberman, Phys. Plasmas 11 (5), 1775-1785 (2004).
- 11. S. Rauf, K. Bera and K. Collins, Plasma Sources Sci. Technol. 17 (3), 9 (2008).
- 12. I. Lee, D. B. Graves and M. A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. 17 (1), 16 (2008).
- 13. Y. T. Yan, T. K. Won, S. Y. Choi, T. Takehara, Y. Nishimura and J. M. White, J. Disp. Technol. 3 (4), 386-391 (2007).
- 14. L. Sansonnens, J. Appl. Phys. 97 (6), 6 (2005).
- 15. M. J. Kushner, J. Appl. Phys. 71 (9), 4173-4189 (1992).
- 16. G. J. Nienhuis, W. J. Goedheer, E. A. G. Hamers, W. vanSark and J. Bezemer, J. Appl. Phys. 82 (5), 2060-2071 (1997).
- 17. G. J. Nienhuis and W. Goedheer, Plasma Sources Sci. Technol. 8 (2), 295-298 (1999).



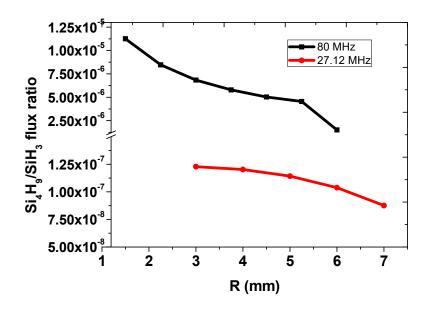
圖一 平均電子密度在不同氫氣稀釋比下隨 Z 軸分佈。



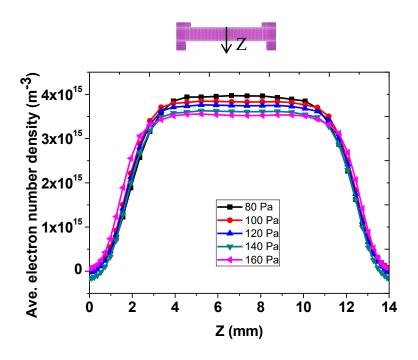
圖二 射頻頻率 27.12 MHz、80 MHz 時接地電極平均電位差與氫氣 稀釋比關係。



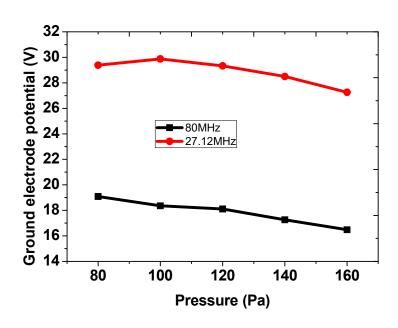
圖三(a) 射頻頻率 27.12 MHz、80 MHz 時到達基板的 H/SiH3 通量密度比與氫氣稀釋比關係。



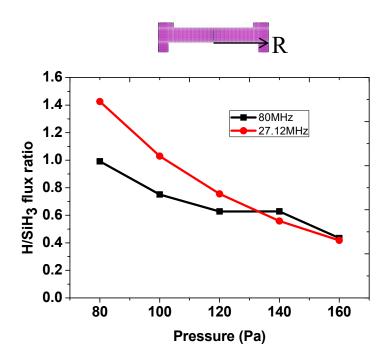
圖三(b) 射頻頻率 27.12 MHz、80 MHz 時到達基板的 Si₄H₉/SiH₃ 通量 密度比與氫氣稀釋比關係。



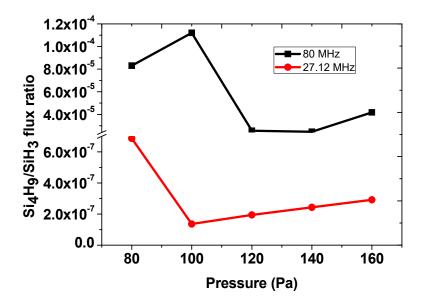
圖四 平均電子密度在不同壓力下隨 Z 軸分佈。



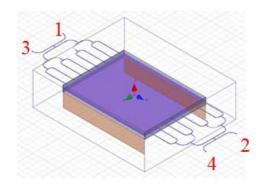
圖五 射頻頻率 27.12 MHz 以及 80 MHz 時接地電極平均電位差與壓力關係。



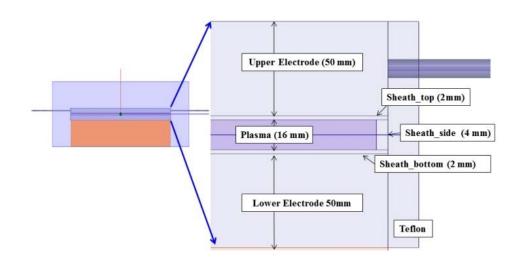
圖六(a) 射頻頻率 27.12 MHz、80 MHz 時到達基板的 H/SiH₃ 與壓力關係。



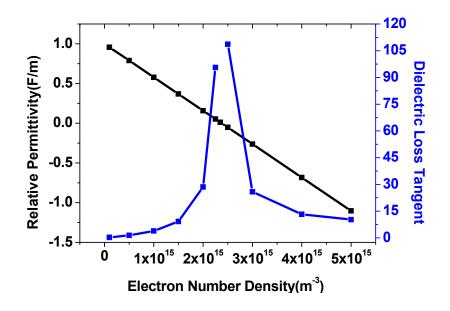
圖六(b) 射頻頻率 27.12 MHz 以及 80 MHz 時到達基板的 Si₄H₉/SiH₃ 通量密度比與壓力關係。



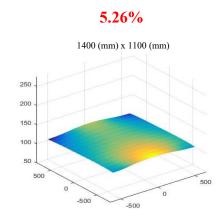
圖七(a) VHF-PECVD 腔體外部結構圖。



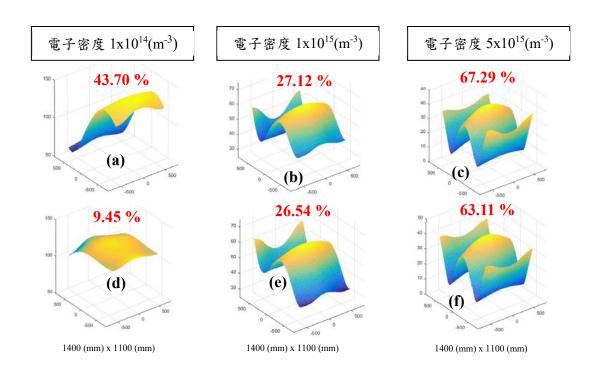
圖七(b) 腔體內部結構圖。



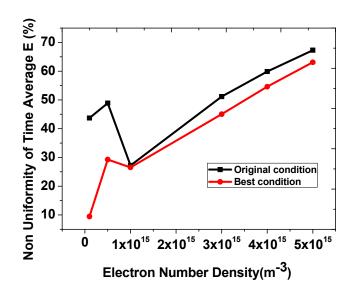
圖八 電漿之相對介電常數以及損失正切與電漿密度的關係。



圖九 真空狀態下時間平均電場〈 E_{rf} 〉空間分布圖。



圖十 (a-c)分別為電漿之電子密度 1x10¹⁴(m⁻³)、1x10¹⁵(m⁻³)、5x10¹⁵(m⁻³) 時的時間平均電場空間分布(射頻壓值與相位與圖四同);(d-f) 射頻 壓值與相位最佳化後的時間平均電場空間分布。



圖十一 時間平均電場〈Erf〉非均勻性隨電漿密度之變化關係。

表一 不同氫氣稀釋比之電漿模擬參數

頻率 (MHz)	80
功率密度 (W/cm²)	0.06
壓力(pa)	120
H ₂ 流量比	$R_{\rm H} = [H_2]/[SiH_4]$ $R_{\rm H} = 1.5 \sim 6$

表二 不同壓力之電漿模擬參數

頻率 (MHz)			80		
功率密度 (W/cm²)	0.088	0.096	0.104	0.104	0.112
壓力(pa)	80	100	120	140	160
H ₂ 流量比	$R_{H} = [H_{2}]/[SiH_{4}]$ $R_{H} = 3$				

表三 電漿之電子密度與相對介電常數以及損失正切參數

Electron Density(m ⁻³)	Collision Frequency (s ⁻¹)	Relative Permittivity(F/m)	Loss Tangent
1 x 10 ¹⁴	2.7 x 10 ⁹	0.9579	0.2359
5 x 10 ¹⁴	2.7 x 10 ⁹	0.7895	1.4313
1 x 10 ¹⁵	2.7 x 10 ⁹	0.5791	3.9025
3 x 10 ¹⁵	2.7 x 10 ⁹	-0.2624	25.8416
4 x 10 ¹⁵	2.7 x 10 ⁹	-0.6832	13.2336
5 x 10 ¹⁵	2.7 x 10 ⁹	-1.1041	10.2369

表四 真空環境下輸入射頻電壓與相位大小

Conductor	Magnitude	Phase
1	100 V	0
2	100 V	0
3	152 V	95.8
4	152 V	180+95.8