

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

影響 CZTS 效率因素之研究
Study of key factor of CZTS solar cell efficiency

計畫編號：1032001INER016

受委託機關(構)：財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室

計畫主持人：沈昌宏 博士

聯絡電話：0912-536492

E-mail address：chshen@narlabs.org.tw

核研所聯絡人員：黃厚穎

報告日期：103 年 11 月 28 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	III
ABSTRACT.....	IV
壹、計畫緣起與目的.....	1
一、前言.....	2
二、CIGS 太陽能電池製程.....	3
(一) 鈳玻璃基板.....	3
(二) CIGS 吸收層.....	3
(三) CdS 緩衝層.....	4
(四) ZnO&ITO 窗口層.....	4
(五) 鋁電極.....	4
三、CIGS 薄膜特性.....	4
四、CIGS 太陽能電池特性.....	5
貳、研究方法與過程.....	6
一、濺鍍系統.....	6
二、硫化及硒化製程.....	6
三、其他元件製程.....	7
參、主要發現與結論.....	8
一、前驅層變化之能隙工程研究.....	8
二、CI(G)S 相關濺鍍層最佳化之研究.....	14
(一) 直流濺鍍鈳(Mo)底電極的製備.....	14
(二) 氧化銻錫(ITO)透明導電極(TCO)製備.....	15
三、無毒氫電漿輔助硒化製程之研究與分析.....	19
四、CZTS 薄膜太陽能電池之應用.....	23
五、結論.....	24

肆、參考文獻..... 26

中文摘要

本研究重點在採用前驅層多層堆疊且優化堆疊順序及導入低溫預退火再進行無毒硒蒸氣硒化製程，這項新製程及結構設計不僅使鎘有效累積在表面，以進行改變表面能隙等能帶工程、改善開路電壓(從 0.41V 到 0.57V)；透過多層堆疊更能有效減緩錫島狀結構於硒化後帶來的粗糙表面，形成表面平滑且結構緻密之吸收層、改善填充因子。最後得到光電轉換效率 12.27% 之 CIGS 太陽能電池。同時我們也進行了 CIGS 相關濺鍍層的優化，包括：直流濺鍍雙層鉬金屬底電極，兼具低電阻率($< 2.4 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$)及良好附著性；脈衝直流濺鍍氧化錫透明導電層，具有極低的電阻率($< 5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$)及優異的穿透率。衍生的相關技術也服務國內首屈一指的面板廠及太陽能廠。我們更開發創新氫電漿輔助硒蒸氣硒化製程，透過電漿解離硒蒸氣以有效增加反應活性，增加晶粒尺寸也減少硒空缺等缺陷形成，進而實現轉換效率 14% 之 CIGS 太陽能面板。此硒化技術已技轉給矽基科技，而 CIGS 太陽能電池服務平台更支援國內學術界及產業界，並與加州理工學院國際合作。最終採用濺鍍再硒化之方式，完成具有低成本(earth abundant elements)及量產潛力之 CZTSSe 太陽能電池之研究：基於本團隊之前驅層多層堆疊技術，將持續進行多層堆疊及其順序優化，目前已初步完成成份調整最佳化，並藉由無毒氫電漿輔助硒化之導入及大面積低電阻率 ITO 透明導電膜製作等模組技術，初步已驗證元件效率達 2.28%。後續可進行各模組技術之整合研究，以達到微結構及元件光電轉換效率之最佳化。

關鍵字：薄膜太陽電池、電漿輔助硒化

Abstract

Modified stacking sequence of precursors and pre-annealing process on Se vapor at low temperature were applied to Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar. The remarkable improvement of efficiency 12.27 % and open circuit voltage (0.41 V to 0.53 V and further 0.56 V) comes from a compact, smooth microstructure, and modified depth profile of Ga with suitable thickness of CuGa multi-stacking layers in the top of precursors as well as surface bandgap enhancement via pre-annealing process without Se vapor followed by a specific non-toxic hydrogen-assisted solid Se vapor selenization process. Furthermore, we also modified high quality Mo bottom electrode with low resistivity and well adhesion with glass substrate as well as ITO layer with extremely low sheet resistance and high transmittance. Thus, through a novel plasma-enhanced Se vapor selenization process, the CIGS solar panel with >14% conversion efficiency is achieved. The selenization technology has transfer to Syskey. The CIGS solar cell platform has supported the research of academic and industry and international collaboration of Caltech (USA). Based on the module technique above, we have preliminarily demonstrated the CZTSSe solar cell efficiency of 2.28 %.

Keywords: thin film solar cell, plasma assisted selenization

壹、計畫緣起與目的

作者沈昌宏博士，於財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室擔任副研究員。研究團隊於薄膜太陽能電池上有深厚的基礎及經驗，製程服務平台提供委託代工服務 (如圖 1 所示)給學界以及業界並支援國內頂尖大學之國家型計劃，包括台灣大學呂宗昕教授、清華大學賴志煌教授、中央大學張正揚教授等。國際合作部分，持續與加州理工學院的 Julia Greer 教授合作進行 CIGS 機械性質之研究(已發表至 Applied Physics Letters 期刊，APL 105, 011907 (2014))，並與 Harry Atwater 教授合作進行 CIGS 鈍化研究。

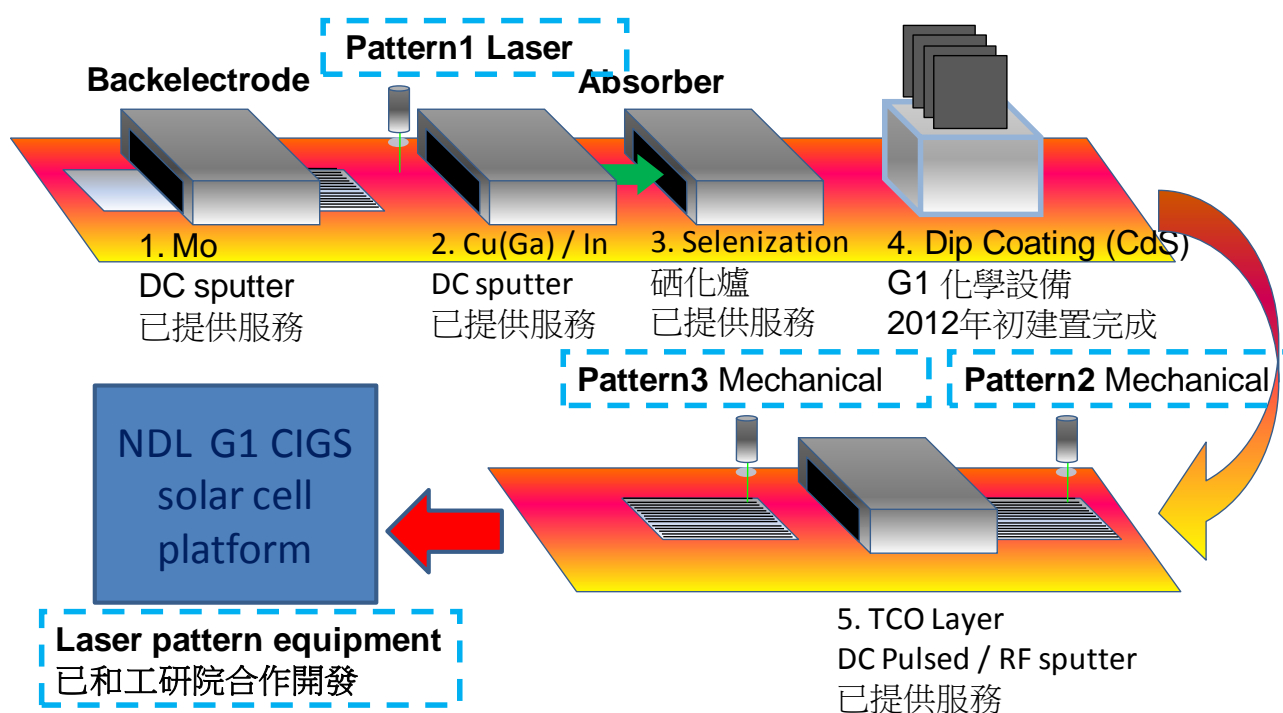


圖 1：NDL 提供之 CI(G)S(CI(G)S)代工服務平台

一、前言

第二代太陽能電池 CIGS 受到很多的注目，因為其低成本，較短的能量回饋時間，良好的穩定性，和高光吸收效率和直接能隙的特點，展現高轉換效率的表現，使其在商業上比矽基板的元件更有潛力[1-2]。三階段共蒸鍍的製程已經可以完成效率高達 20.8%的太陽能電池[3]。這種製程方式的優點有：良好的成分控制，平滑的表面結構，和雙重的漸變性能階，形成良好的載子收集結構，所以可以呈現高效率的 CIGS 太陽能電池特性[4]。但是這種製程卻在大面積太陽能電池上會有不均勻性的問題，導致量產上的問題；濺鍍後硒化法使用濺鍍 Cu/In/Ga 等金屬完成的前驅物，其優良的均勻度則適合用在大面積量產製程上。

但是由於金屬 In 的熔點約為 140°C，這種低熔點的特性使濺鍍前驅物製程後會有粗糙的表面，因而降低元件的填充因子 (FF)；並且 In 和 Ga 在熱力學性質和擴散係數上的不同導致 CIGS 內部的擴散，而有 CIS 和 CGS 的相分離現象，最後使得開路電壓下降(VOC)並造成元件整體轉換效率(η)降低[5-8]。使用 H₂Se 氣體的硒化製程是種用來防止 Ga 往底部擴散的傳統方法，而另一種無毒的氫氣輔助硒蒸氣硒化製程(HASVS)已經在我們先前的研究被提出[9]。我們提出另一種方法是藉由修改前驅物的堆疊順序以改善 CIGS 性質，包括更好的結晶性和 Ga 在薄膜中有更好的分佈。我們發現多層的堆疊法可以減緩低融點 In 所形成的島狀結構，而在表面的 Ga 濃度也會上升。此外，HASVS 製程前在 330°C 的預退火製程可以使 Ga 在表面的分布更加穩定，

可使 CIGS 吸收層表面展現更大的能隙寬度。

本研究團隊也致力發展 Se 蒸氣硒化技術，期許達到可與 H_2Se 硒化匹敵之元件轉換效率，將可進一步降低設備成本以及確保操作人員之安全性。由於直接以硒蒸氣進行硒化易面臨硒蒸氣團簇的特性(Se_8 、 Se_9)使得硒化反應效率不佳以及大面積均勻度不佳等難題，因此本計劃將提出藉由電漿解離 Se 蒸氣，輔以氫氣氮氣輔助硒化，初步實驗已有明顯之效果，期望提高其活性使硒化反應效率提升，不只可提升元件轉換效率，進而能縮短製程成本及時間。因此我們結合氫氣及電漿之優點，提出獨創尖端氫電漿硒化製程，借由氫氣的加入鈍化缺陷，並增加金屬硒的擴散距離，進而得到大面積低缺陷之 CIGS 薄膜；引進高密度電漿技術可活化硒原子，增加反應活性，提升薄膜緻密度、平坦度、結晶性及良好元素比例，進而增加轉換效率。

二、CIGS 太陽能電池製程

CIGS 太陽能電池結構由上到下依序為：鈉玻璃基板、鉬背電極、CIGS 吸收層、CdS 緩衝層、ZnO 和 ITO 窗口層、鋁電極。為了達到穩定及高效率的 CIGS 薄膜太陽能電池，精準的製程規格是必須的。

(一)鉬玻璃基板

基板需表現出較佳的耐熱性，且含有適量的鈉離子。鉬電極以兩層濺鍍製程製出[10]，與鈉玻璃接觸的需有高的附著力，與吸收層接觸的需有好的導電性，有較佳的耐熱性，總厚度約為 $0.4\mu\text{m}$ 。

(二)CIGS 吸收層

以 DC 濺鍍系統分別沉積 CuGa 及 In 金屬預製層共 0.8 μ m。接著以氮氣(無氫處理製程)或氮氣/氫氣(5%)(氫處理製程, HASVS)運載無毒硒蒸氣進行硒化反應。我們將以多層結構改善平整度,同時利用堆疊順序之調整及預退火技術進行能階工程調整。最後並採用創新的電漿輔助硒化技術(PESVS)進一步改善薄膜及元件特性。

(三)CdS 緩衝層

以化學水浴法沉積(70°C/40 分鐘/0.08~0.1 μ m),薄膜有很高的均勻性、良好的包覆性及高穿透率(> 80%),化學計量比 Cd:S 約 1:1。

(四)ZnO&ITO 窗口層

窗口層需有較高的穿透率(> 80%)及低的片電阻(< 8x10⁻⁴-cm)。以 Pulsed-DC 濺鍍 0.07 μ m ZnO 及 DC 濺鍍 0.5 μ m ITO,以增加產率及均勻度。同時採用 Pulsed-DC 濺鍍 0.5 μ m ITO,進一步降低片電阻及電阻率。

(五)鋁電極

以 DC 濺鍍系統完成。

三、CIGS 薄膜特性

拉曼光譜分析(Raman Analysis)可用來觀測經電漿解離後的硒蒸氣狀態,以及低溫狀態下 CIGS 結晶相的形成。CIGS 薄膜沉積後,以 X 光結晶繞射儀(XRD)觀察試片經預退火處理之相變化,以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試片表面及縱剖面。而表面成分/鍵結及深度縱深成分分布則使用 X 射線光電子質譜儀(XPS)觀測其變化,尤以銅、銻、鎘為主。

四、CIGS 太陽能電池特性

CIGS 電池完成後(CdS/ZnO/ITO/Al)，以光激發螢光量測(PL)驗證 CIGS 太陽能電池缺陷及其能階。時間鑑別光激發螢光頻譜量測系統(TRPL)可確認電子電洞對複合現象，受激發電子在價帶上存留的時間直接反映薄膜品質及電池的表現。最後在 AM1.5 光源(Class A Solar Simulator, Newport)、面積 0.48 cm² 的條件下使用四點探針量測 I-V 特性曲線。Q-E 特性曲線則可指出對應於波長之吸收響應並驗證吸收能階之變化。

貳、研究方法與過程

本實驗室薄膜太陽能電池製程為典型濺鍍後硒化，包括大面積濺鍍技術、無毒硒化/硫化技術等。

一、濺鍍系統

本團隊具備大面積($G1\ 30X40cm^2$)連續性濺鍍系統(如圖 2)，可裝置 10 組靶材：搭配使用一至三元的銅、銦及鎵元素相關靶材，製備不同堆疊順序之結構，可有彈性地調變理想成分比例；也可製備低阻抗($2*10^{-5}\Omega\cdot cm$)、高附著性的鉬底電極；以及低阻抗($1*10^{-3}\Omega\cdot cm$)、高穿透度($>85\%$)之透明導電膜。

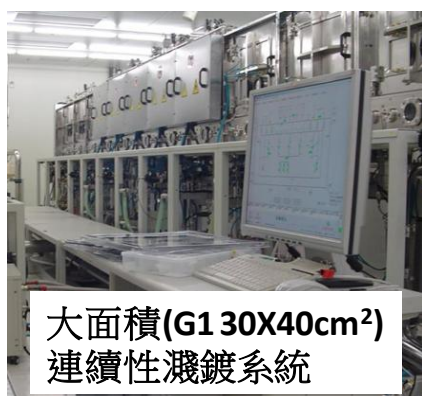


圖 2: 大面積($G1\ 30X40cm^2$)連續式濺鍍系統及氬電漿硒化/無毒金屬
硫化設備

二、硫化及硒化製程

在硒化及硫化製程部分，目前具備大面積($G1\ 30X40cm^2$)兩大真空腔體(如圖 2)，與矽基科技合作開發新穎氬電漿硒化技術及無毒金屬硫化技術。並與純化科技合作建置半自動大面積($G1\ 30X40cm^2$)化學清洗製程設備(KCN & CdS，如圖 3)，除可提升大面積之製程穩定度，更可確保操作人員之安全要求；可進行大面積化學清洗製程(KCN & CdS)，並完成大面積濺鍍後硒化(硫化)製程產線之建立。



圖 3：大面積(G1 30X40cm²)化學清洗製程設備(KCN & CdS)

三、其他元件製程

綜觀典型的濺鍍後硒化製程，底電極(Mo)、窗口層(i-ZnO/AZO)、上電極(Ni/Al or Ag)多採用大面積濺鍍技術，此一技術已在面板及光碟等產業被大量且成熟地運用，因此在濺鍍後硒化 CIGS 薄膜太陽能電池大面積化的發展過程中，此為相對成熟穩定之技術。目前 NDL 已具備多腔體連續式濺鍍機台，具備有五個獨立真空腔體，可配備 10 種靶材，並同時提供直流(DC)、直流脈衝(DC Pulse)及射頻磁控(RF)等三種不同濺鍍源模式，可針對不同特性之靶材達到所需的要求。以實際應用來說：導電金屬的靶材，如 Mo 底電極、Ni/Al 或 Ag 上電極等，多使用直流(DC)電壓源，以得到最佳的沉積速度；絕緣材料的靶材，如窗口層(i-ZnO/AZO)，由於使用直流(DC)電壓源會起電弧，產生跳火，因此多使用射頻磁控(RF)電壓源；半導體材料在通氣體的反應濺鍍情況下，則可使用直流脈衝(DC Pulse)或射頻磁控(RF)，可有效避免靶材表面生成絕緣物(靶材毒化)。

參、主要發現與結論

利用符合 G1 尺寸(40cm x 30cm)基板之大型連續式濺鍍機台及大型硒化爐設備，並藉由嚴格掌控各層薄膜之特性，及嚴謹之製程整合能力，可成長大面積且均勻的 CI(G)S 薄膜，結合 CdS 緩衝層技術，此平台所製作之 CI(G)S 太陽能電池轉換效率最高效率 14%，平均效率可達 11.5% 以上，開路電壓平均可達 0.52V 以上，如圖 4。

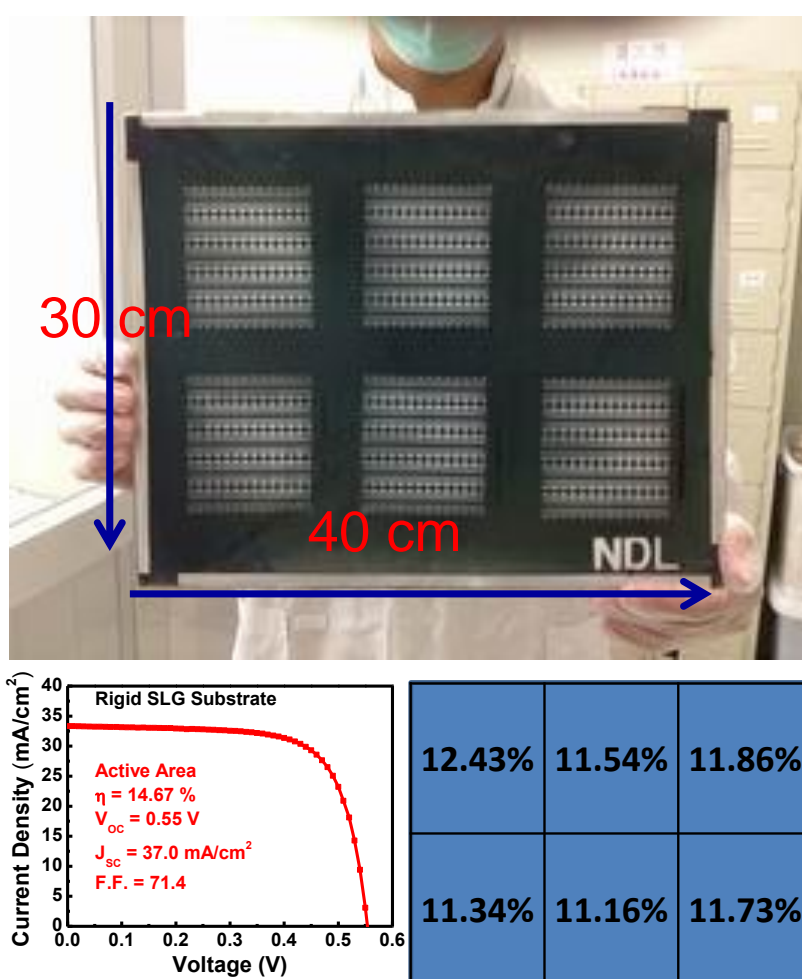


圖 4：本研究團隊之平均效率 11.5 % 以上之 CI(G)S 薄膜太陽能電池服務平台

一、前驅層變化之能隙工程研究

圖 5(a)到 5(e)顯示不同推疊順序的金屬前驅物的成份化學

劑量，圖 5(f)到 5(J)和圖 5(k)到 5(o)則分別展現在 HASVS 製程前後的 SEM 剖面圖。在圖 5(f)可以發現雙層堆疊式的金屬前驅物有粗糙的表面，這粗糙的表面是 In 變成島狀結構聚集的結果，因為在沉積的後半段,CuGa 層並沒有參與，因此低熔點和高擴散係數的 In 會被壓應力給擠壓而形成島狀結構[11-12]。為了克服這種狀況，我們用多層堆疊的方法在維持不變的厚度下來縮短 In 沉積時間，也因此在每個步驟中都可以有 CuGa 層的參與來避免 In 島狀結構形成。在堆疊順序的修改中，每層 CuGa 和 In 都是原本雙層結構時厚度的 1/5，且 CuGa 在最底層。因此我們設計四種多層結構去觀察 Ga 表面濃度的分布狀況：圖 5(b)Multi-layer、圖 5(C)Advanced_2CG、圖 5(d)Advanced_3CG、圖 5(e)Advanced_4CG。從 SEM 的剖面圖(圖 5g 到 5j)中發現當越多 CG 堆疊在一起會導致密集的 In 島狀結構而造成粗糙的表面結構，而在最多四層 CG 堆疊在一起的情形下，可以發現跟單層 In 有同樣的影響。因此在圖 5(k)到 5(o)中可以發現表面形貌在 HASVS 後,島狀結構的出現符合這個趨勢。

圖 6(a)則表現出不同堆疊結構在 HASVS 製程後經由 XPS 量測到 Ga 在 CIGS 中的成分分布，Ga 傾向往 CIGS 底部沉積，在不同堆疊順序經過 HASVS 製程後都有一樣的狀況(圖 6a)。在雙層結構中可以發現在從表面 30-270nm 深的部分有缺 Ga 的現象，但在經過堆疊多層之後有良好的改善。然後 Ga 在表面的濃度也隨著 CuGa 層在表面的出現而增加。在表面又較高濃度的 Ga 可以造成高的能隙寬度，而因此得到高的開路電壓(Voc) [13]。此外，圖 6(b)顯示出不同堆疊順序的金屬前驅物由 GIXRD

量測所得到在 CIGS(112)方向的峰，為了去證明結晶相的變化，在 JCDPS (International Centre for Diffraction Data)的數據庫中，CIS 是在 $2\theta = 26.6$ 度而 CGS 在 $2\theta = 27.8$ 度，就是在圖 6(b)中虛線的位置。所以沒有 CGS 相的生成當 CIGS 相對於 CIS 相有紅位移。當 CuGa 層的增加，高的 Ga 濃度會造成較廣的峰且紅外移到更高的 2θ 值，且也會造成相分離的結果。相對其他堆疊結構，advanced_2CG 的堆疊方式會呈現最輕微的相分離現象和在 CIGS 內部有更均勻結構。

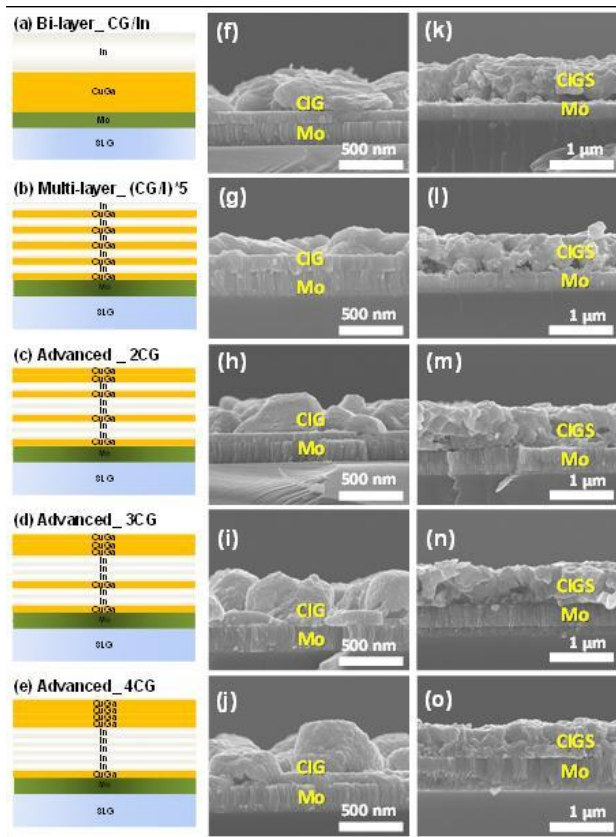


圖 5. (a)-(e)不同堆疊方式的示圖，(f)-(i)金屬前驅物的 SEM 剖面圖，(k)-(o)相對應硒化後的 SEM 剖面圖。

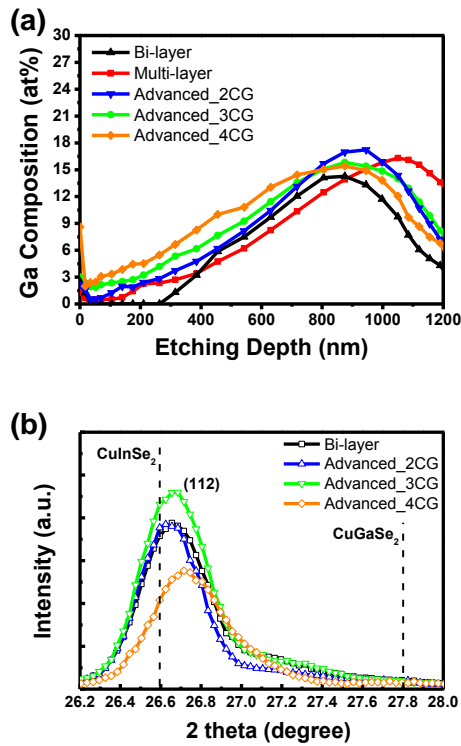


圖 6. (a)在不同堆疊順序下 Ga 的縱深成份分佈圖，(b)所有堆疊方式在(112)方向的 GIXRD 圖。

在圖 7(a)中，量測各種不同堆疊順序前驅物在 HASVS 後的 J-V 特性曲線。其光電轉換效率(η)、填充因子(FF)、短路電流(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})分別被呈現在表 1。很明顯的，多層堆疊之 V_{oc} 從原本雙層的 0.41V 增加到 0.53V，這是因為從元素分布來看，Ga 在表面的濃度上升了。而在圖 7(b)中，隨著 CuGa 層數的增加，可以觀察到 V_{oc} 在 advanced_2CG 情況下為 0.53V，在 advanced_4CG 則上升到 0.56V。而在 HASVS 製程後 FF 也因為表面更平坦和緻密而上升。主動區之 J_{sc} 和 在 advanced_2CG 時分別為 34.76mA/cm² 和 11.22%，在 advanced_4CG 則為 30.30mA/cm² 和 10.67%。在 advanced_4CG 時元件的表現衰退可能是因為相分離的原因。

從 XPS 的量測可以證明在使用多層堆疊後 Ga 會被聚集到

距離吸收層表面 30nm 深度的地方。而就大家所知 CIGS 相生成必須在大於 450°C 下持溫 20 分鐘，因為此時 In 和 Ga 的交互擴散會開始。此外，就反應動力學來說，CIS 的活化能(~124kJ/mol)低於 CIGS 的活化能(~144Kj/mol)，所以 CIS 有比 CGS 具有更低的表面自由能[14]。因此，在硒化過程中，CIS 比 CIGS 容易形成在表面，而 CGS 則藉由晶界或空位缺陷往底部擴散[15-16]。為了解決這個問題，H₂Se 這種製程氣體被廣泛的使用，主要是為了使 Ga 在 CIGS 有更均勻的分布，但是其劇毒性是一直被討論的議題。研究顯示在低溫下 Se 會形成一種非晶相可以減緩 Ga 往底部擴散[17]。在此我們提出一種硒化結合預退火製程，主要是將 CIG 的前驅物在 330°C 下持溫，可以預防在 HASVS 後的 Se 分離。因此被認為可以更增加 Ga 在 CIGS 表面的濃度分布。可以使 advanced_2CG 的元件效率更進一步增加到 12.67%，如表 1。CIG 前驅物在 330°C 下預退火的原因是為了在特定成分比例下得到完全的 Cu₁₆In₉ 相伴隨著剩餘的 Ga 相形成，此推論可以從圖 8(a)的 GIXRD 圖證實[18]。所以在圖 8(b)中可觀察到相對應 Ga 被保留在薄膜表面的上部分，因此沒有空缺形成的現象。為了進一步比較，將試片在 330°C 退火時通 Se 蒸氣，低活化能的 CIS 和二次相 CuxSe 則會形成，並將 Ga 往底部推。因此進行預退火得步驟可以保留更多的 Ga 在 CIGS 表面，造成更高表面 GGI 成分比例及更好的元件特性展現。

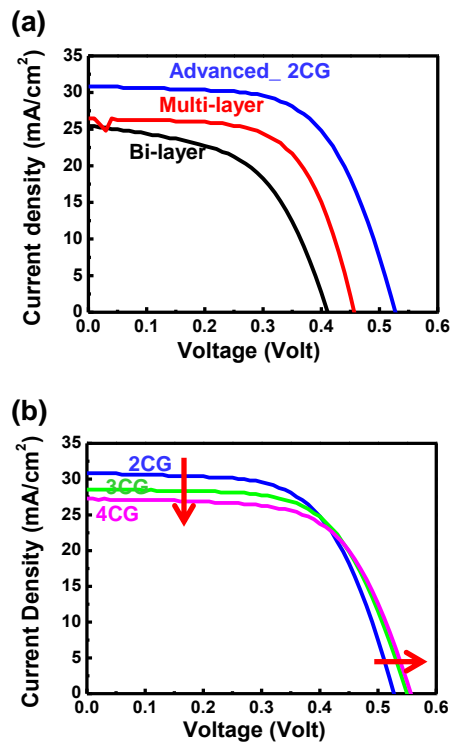


圖 7. (a) Bi-layer / Multi-layer / Advanced_2CG 的 J-V 曲線圖，(b)不同層數 CuGa 在頂部的 J-V 曲線圖。

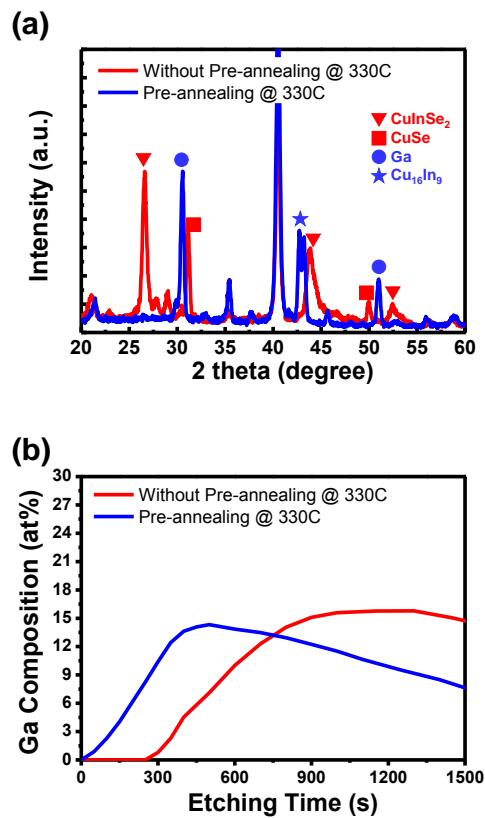


圖 8. (a) 比較 advanced_2CG 在 330°C 有預退火和無預退火的 XRD 結晶繞射結果，(b) 相對 Ga 濃度在 CIGS 內的分佈。

表 1. 不同堆疊順序的金屬前驅物與預退火製程在氫氣輔助硒化 (HASVS) 後的元件特性。

Structure type	Remark	η (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)
Mo-CuGa/In	Bi-layer	6.14	52.8	28.33	0.41
Mo-CuGa/In/CuGa/In/CuGa/In/CuGa/In/CuGa/In	Multi-layer	8.46	62.5	29.39	0.46
Mo-CuGa/In/In/CuGa/In/In/CuGa/In/CuGa/CuGa (2CuGa on top)	Advanced_ 2CG	11.22	61.7	34.18	0.53
Mo-CuGa/In/In/CuGa/In/In/In/CuGa/CuGa/CuGa (3CuGa on top)	Advanced_ 3CG	10.89	62.9	31.72	0.55
Mo-CuGa/In/In/In/In/In/In/CuGa/CuGa/CuGa/CuGa (4CuGa on top)	Advanced_ 4CG	10.67	62.5	30.30	0.56
Mo-CuGa/In/In/CuGa/In/In/CuGa/In/CuGa/CuGa (2CuGa on top)	Advanced_ 2CG + Pre-annealing	12.27	60.4	36.33	0.56

二、CI(G)S 相關濺鍍層最佳化之研究

(一) 直流濺鍍鉬(Mo)底電極的製備

在眾多的金屬電極中，唯有鉬具備：1) 在 CIGS 結晶溫度範圍具有足夠熱穩定性；2) 不與銅、銻、鎘反應形成化合物；3) 鉬與硒則易形成化合物(MoSe₂)，將有助於改善 CIGS/Mo 界面的附著性，同時也具備良好歐姆接觸(Ohmic Contact)的特性 [19-20]。採用 NREL 之二階段直流濺鍍方法可製備兼具良好附著性以及低電阻率的鉬底電極。NDL 製備完成的鉬(Mo)底電極在微結構上呈現良好的柱狀晶，並具一定比例的晶界可容許鈉離子的擴散有助於後續元件特性的提升，電性方面以四點探針量測達 $2 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 的電阻率，經過一次 550°C 的熱循環後，也通過了 Scotch Tape 的附著性測試[IPC-TM-650]，同時經硒化製程後也不會發生微孔洞的現象。成果所示如圖 9。

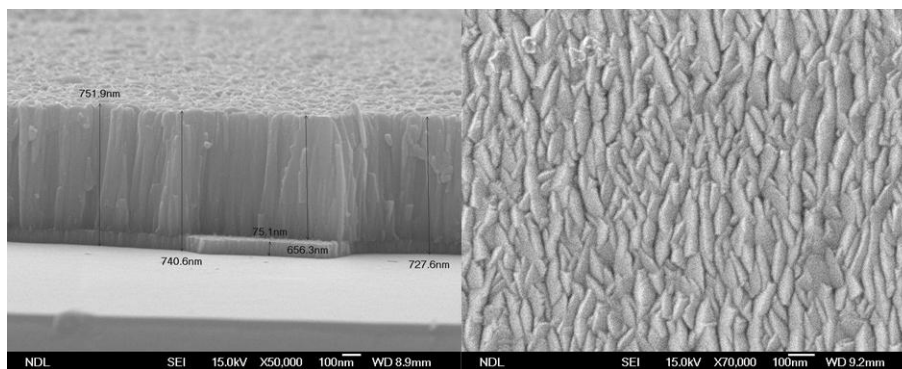


圖 9. 鈹底電極的剖面及平面微觀結構。

(二) 氧化銦錫(ITO)透明導電極(TCO)製備

透明導電膜氧化銦錫(Indium-Tin-Oxide,ITO)由於具有很高的透明度及導電性，因而被廣泛應用於日常光電用品，例如：作為液晶顯示器(LCD)、電漿顯示器(PDP)及電激發光型顯示器(OLED)上之導電膜，應用於筆記型電腦(Note Book)、掌上型電腦、行動電話等；觸控式顯示器(Touch Panel)，應用於工業型電腦、提款機及各型自動販賣機等；CRT 螢幕之抗輻射(EMI、RMI)高透光保護膜；光感應玻璃，應用於熱反射/遮蔽玻璃、此外線遮蔽(UV-Cut)玻璃及智慧型玻璃等；太陽能電池基板等[21]。

NDL 的大型連續式濺鍍系統係採用氧化銦錫(ITO)靶直接進行濺鍍，其主要原因在於若使用銦錫靶進行反應式濺鍍，形成薄膜的電阻值對濺鍍時導入之氧氣量十分敏感，在製程上不易控制，同時其缺點還包括成膜速度不高、薄膜特性之再現性差，以及對大面積進行濺鍍時，薄膜電阻值之均勻度差等。而目前 NDL 採 DC 直流濺鍍的 ITO 製程參數如下：

Temp.	Power	Actual thickness	Sheet resistance	resistivity
200°C	300W	527nm	14.3Ω/sq.	7.54E-4Ω-cm

我們將針對功率、成膜溫度、厚度去改善穿透率或電阻率等光電特性。首先為了改善在 DC 濺鍍時靶材會持續被消耗而在轟擊位置產生一濃度差的沖蝕區(Erosion Area)，且這塊區域濃度差會隨著電流密度的提高而增加，隨著濺鍍靶之持續濺鍍，放電之阻抗值(Impedance)將增加及放電電壓將增加，伴隨而來的是薄膜電阻值的增加，而且在一定之放電電力情況下將使成膜速率降低[21]。於是我們試著使用直流脈衝(Pulsed DC)濺鍍，由於其有週期性的交叉電流，如圖 10 [22]，靶材在濺鍍期間能有短暫時間擴散回復，所以靶材能承受更高電流密度的轟擊，也因此濺鍍同樣厚度的情況下能使用比 DC Power 更大的功率，也因此成核速率會遠大於晶粒成長速率，如此可以細化晶粒，得到缺陷較小而電阻較低的 ITO 膜；再者，DC 濺鍍容易在表面因為電荷聚集形成電弧，不僅會傷害靶材也可能損耗設備，Pulse DC 亦可因其週期性放電而避免此一現象；過去已有許多期刊證明用 Pulsed DC 濺鍍出來的膜不僅表面較平滑，缺陷也較少，這些都可大大增加膜之間的接觸。[23, 24]

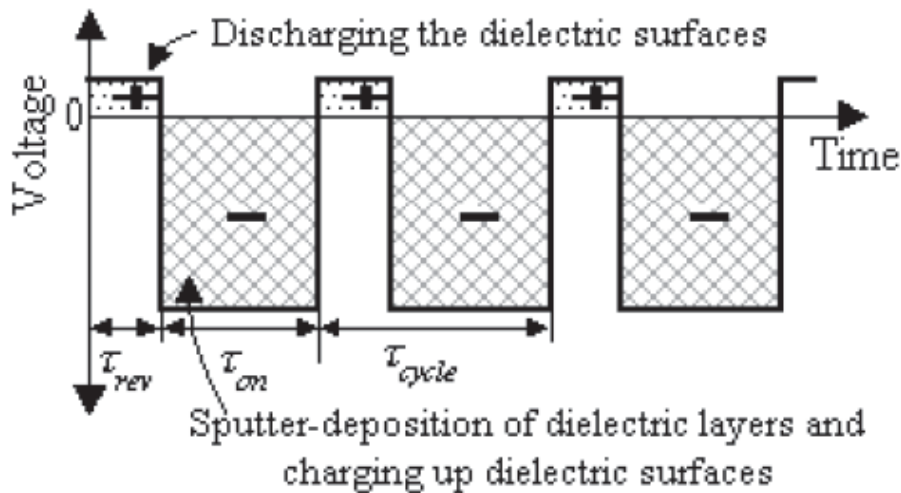


圖 10. 直流脈衝電極操作模式。

成膜溫度對 ITO 濺鍍薄膜而言亦是一項重要之製程參數，ITO 之薄膜電阻值隨著成膜溫度之增加而減少，而薄膜電阻值是與 Carrier 遷移率和 Carrier 密度之乘積的倒數成一定之正比關係。同時，增加成膜時之基板溫度也將使薄膜之結晶性的以提昇，而此類薄膜之可見光透視率也與薄膜之結晶性有密切之關聯。因此為了提高其結晶性，我們將製程溫度升高至 230°C ，可以看到在電阻率都很明顯地低於 200°C 的 $7.54\text{E-}4\Omega\text{-cm}$ (圖 11)，而其中 100nm 、 800nm 的厚度對 DC power 是最佳的，推測在 800nm 厚的 ITO 其晶格排列越緻密，而 100nm 則是有足夠的時間晶粒成長，所以亦有較佳的電阻率表現，而若是同樣用 300W 的 Pulse DC，電阻率卻上升許多，可能是因為其週期性電壓變化，若用太小瓦數晶粒成長不均勻所致。

接著用 230°C 為基準將 Pulse DC 升高至 1500W 與 2000W ，其結果如圖 12，可以看到功率條件 2000W 比 1500W 呈現更低的電阻率，而由於脈衝的優異特性，在功率為 $2000\text{W}/$

厚度為 800nm 時結晶性更佳，電阻率更可達到 $4.32E-4\Omega\cdot\text{cm}$ 。

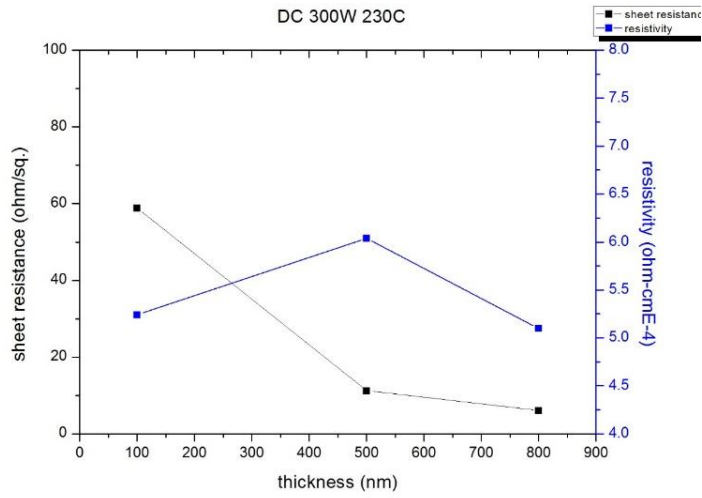


圖 11. 直流(DC)濺鍍 ITO 薄膜特性。

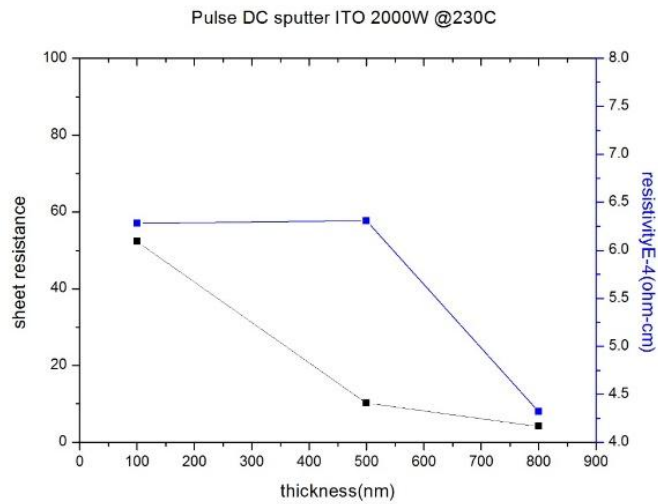
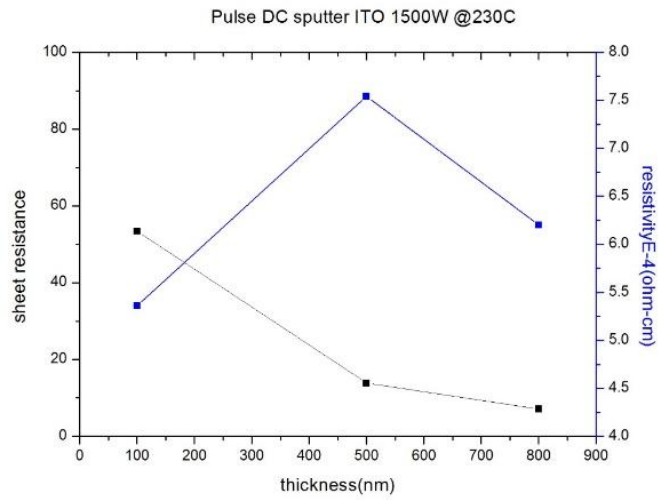


圖 12. 直流脈衝(Pulsed DC)濺鍍 ITO 薄膜特性。

三、無毒氫電漿輔助硒化製程之研究與分析

本實驗室目前已完成氫氣及電漿輔助硒化等設備建置，由矽基科技協助開發及生產設備，其機構設計如圖 13。可具備以下功能：(1)可獨立調控氫氣及氮氣混合比例，以改善大面積硒化的均勻度及穩定度；(2)在不同製程階段下操作 ICP 電漿，可促進硒氣氬的解離，提高反應效率進而提升元件特性。由於透過電漿侷限硒蒸氣的範圍可增加 Se 蒸氣的活性及硒化反應效率，同時提高硒化的等效溫度，因此將可達成低溫硒化的效果，也可增加材料利用率及減少設備維護成本。

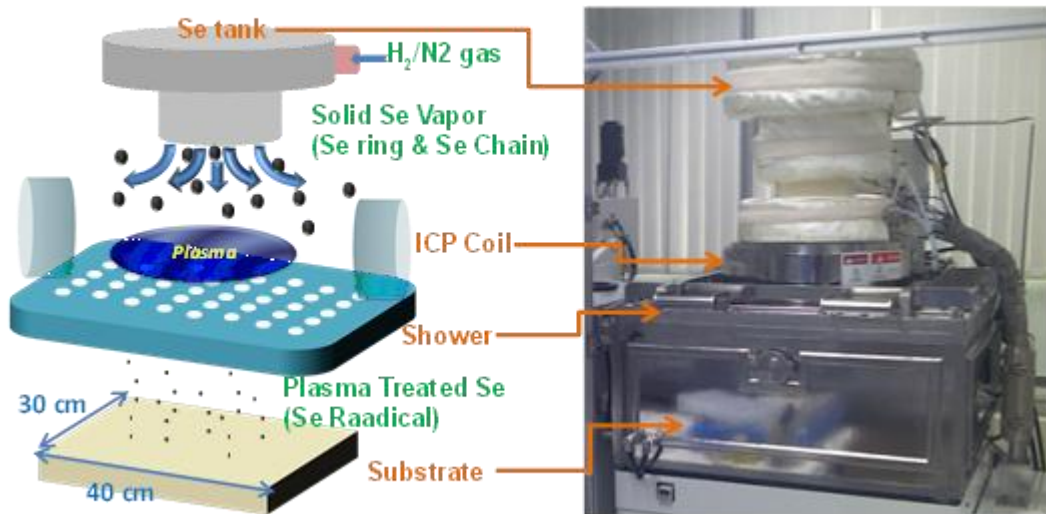


圖 13. 氫電漿輔助硒化設備示意圖

我們利用拉曼光譜分析(圖 14)確認硒蒸氣經電漿解離後沉積於未加溫載盤上的狀態變化，其中可明顯發現硒蒸氣由團簇且具結晶態的 Se_8 及 t-Se (tetragonal phase) 所組成，經電漿解離後則多為 Se 的斷建結構，代表電漿解離具有其效果。依此結果改沉積於 330 oC 溫度之 CuInGa 前驅層上(圖 15)，驗證對

CIGS 薄膜結晶特性之影響，結果顯示，經電漿解離之 Se 參與 CIGS 反應時，在低於一般結晶溫度的 330 oC 即有 CIGS 相形成，代表電漿輔助硒化(PESVS)製程有助於低溫形成 CIGS。

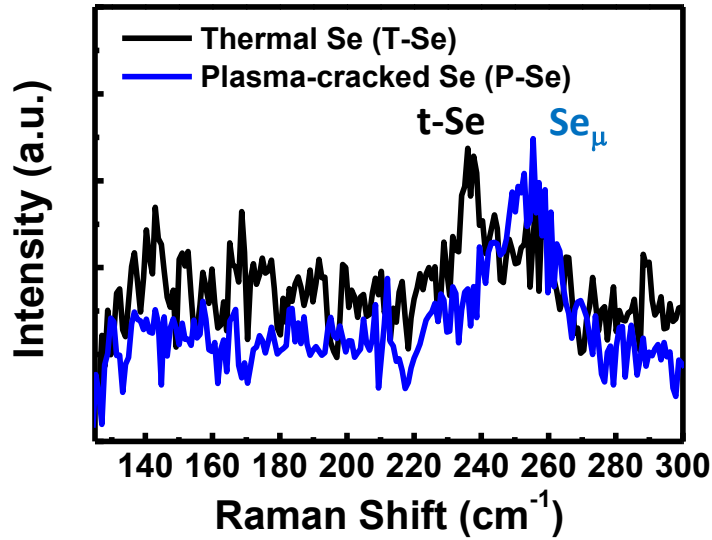


圖 14. 以拉曼光譜分析電漿解離之硒蒸氣

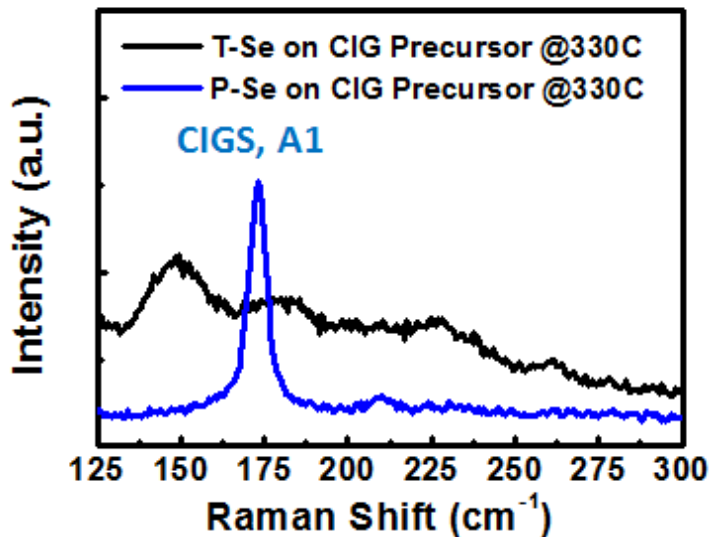


圖 15. 電漿解離硒蒸氣有助於低溫形成 CIGS

因此，我們將氫電漿分別施加在低溫(~ 330 oC 為硒蒸氣擴散之溫度)及高溫(~ 550 oC 為 CIGS 結晶之溫度)階段，並與

過往之氫氣輔助硒蒸氣硒化(HASVS)製程相比較，以驗證其效果及元件特性。我們發現於高溫施加氫電漿其元件特性有顯著的提升，如表 2，主要是晶粒尺寸有明顯的成長(圖 16a)以及結晶性的提升(圖 16b)，因此反應在開路電壓(VOC)的增加，而由圖 16(c)-(d)可看到短路電流(JSC)也有明顯的提升。

表 2. 不同電漿輔助硒化階段展現之元件特性。

Condition	η (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
Pristine	7.89	53.90	0.44	33.11
HASVS	12.00	63.30	0.54	35.11
LT-PESVS	11.22	63.30	0.55	32.22
HT-PESVS	14.67	71.40	0.55	37.00

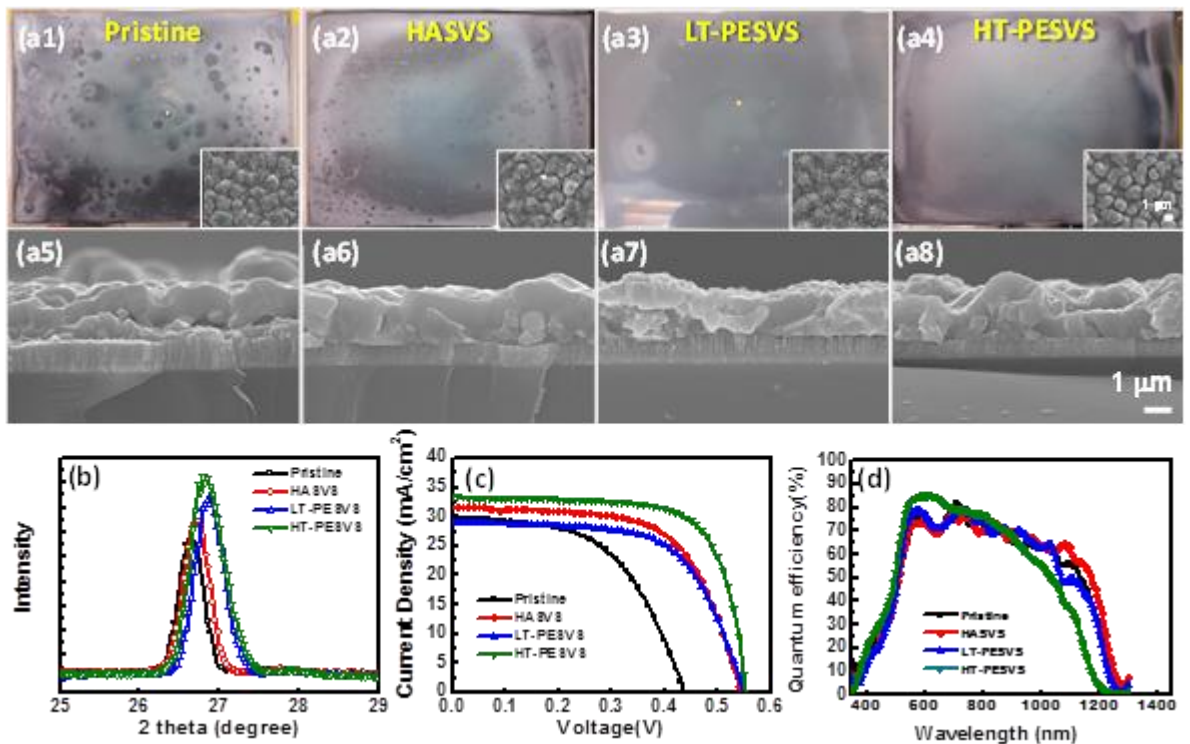


圖 16. 不同電漿輔助硒化階段展現之材料及元件特性。

上述結果可由以下機制來解釋：首先由 XPS 進行元素鍵結分析(圖 17)，左圖為傳統的硒蒸氣硒化，有明顯的氧參與鍵結反應，而右圖的電漿輔助硒化則未發現到明顯的氧鍵結存

在，一般來說氧會填補硒空缺的位置，因此我們推論電漿輔助硒化製程有助於硒解離，並且有效地與銅、銦、鎘等原子反應，進而減少硒空缺的產生。此外，由元素縱深分析結果(圖 18)中指出，電漿輔助硒化亦有助於鎘原子的均勻分布，其所形成的背電場(Back Surface Field, BSF)將有助於載子的收集。因此缺陷的減少以及載子的有效收集將有助於短路電流的提升。

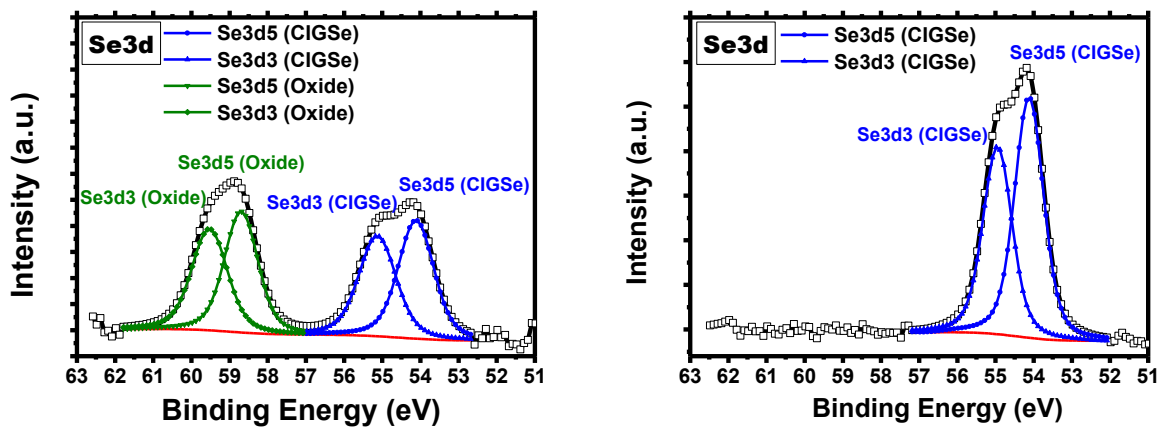


圖 17. 電漿輔助硒化有助於減少硒空缺及氧原子鍵結。

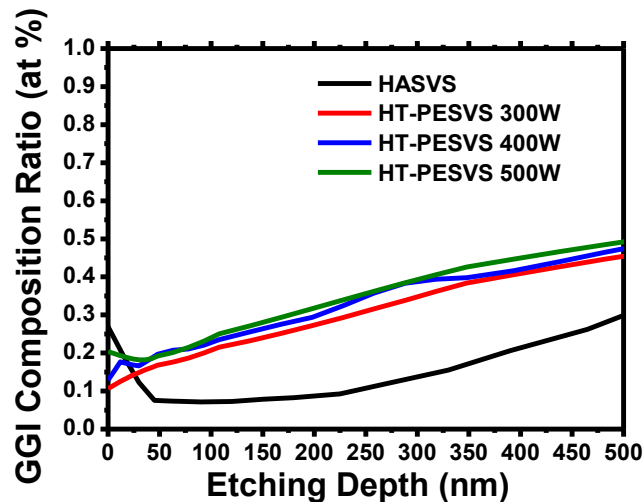


圖 18. 電漿輔助硒化有助於鎘原子的均勻分布以及背電場的形成。

最終，我們藉由氫電漿輔助硒化的研究，短路電流(JSC)及填充因子(FF)皆有顯著的提升，因此可有效提升 CIGSe 薄膜

太陽能電池的轉換效率至 14%，結果如圖 19。

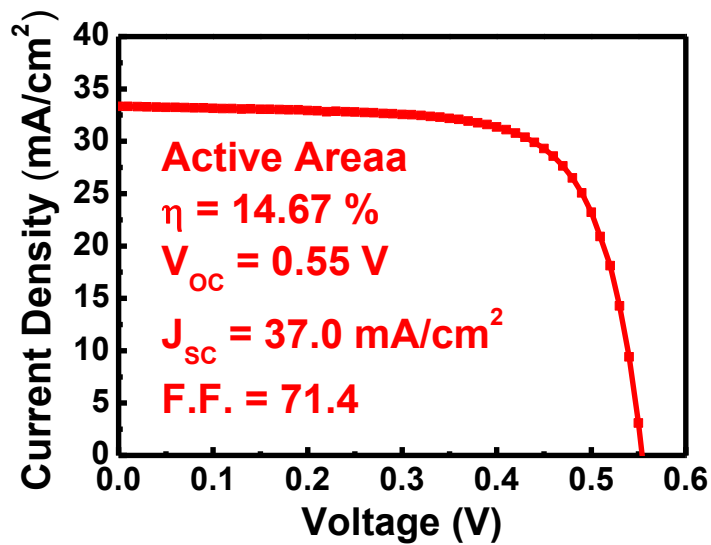


圖 19. G1 size (30X40 cm²) CIGSe 太陽能電池，轉換效率可達 14 %。

四、CZTS 薄膜太陽能電池之應用

本研究之製造流程將採用濺鍍再硒化之方式，完成具有低成本(earth abundant elements)及量產潛力之 CZTSSe 太陽能電池之研究。基於本團隊之前驅層多層堆疊技術，將持續進行多層堆疊及其順序優化，包括濺鍍 SnS/Cu/ZnS 之介面特性及元素擴散特性之研究。目前已初步完成成份調整最佳化，相關參數及結果如圖 20 所示。並藉由無毒氫電漿輔助硒化之導入及大面積低電阻率 ITO 透明導電膜製作等模組技術，初步已驗證元件效率達 2.28%，相關結果如圖 21 所示。後續可進行各模組技術之整合研究，以達到微結構及元件光電轉換效率之最佳化。

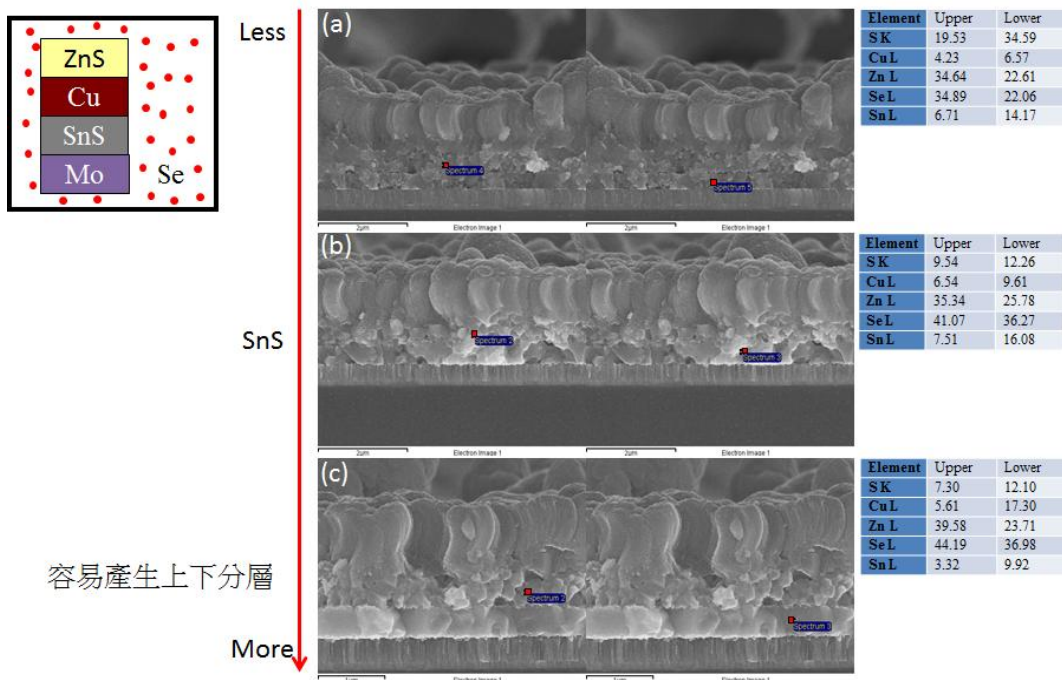


圖 20. 改變前驅物 SnS 含量之成份優化實驗。

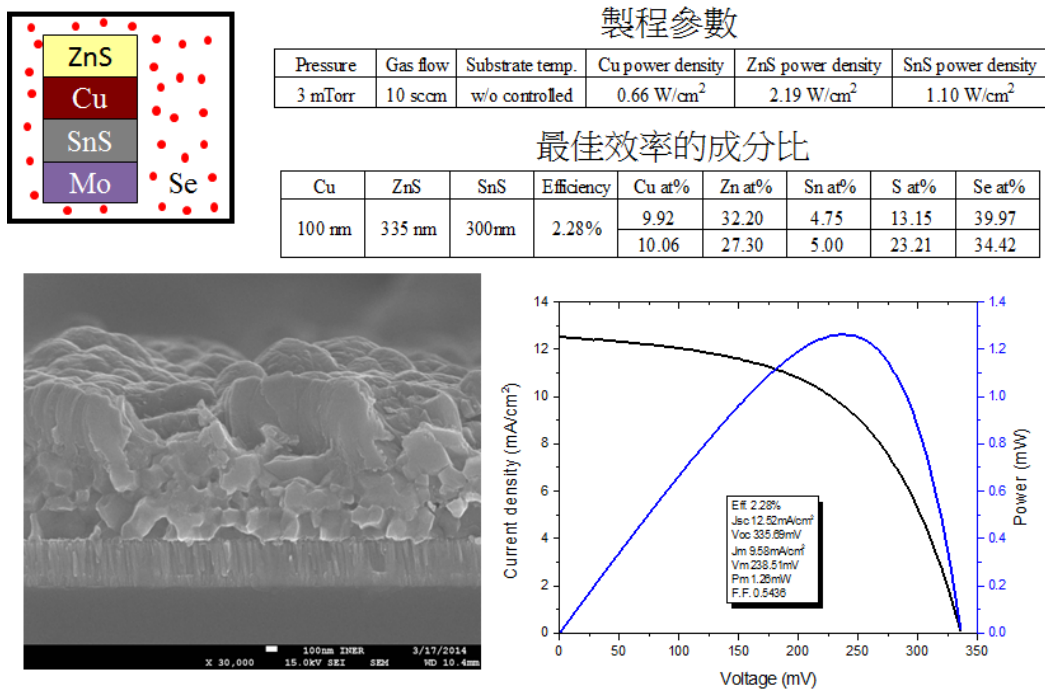


圖 21. 濺鍍再硒化製程初步驗證元件光電效率達 2.28 %。

五、結論

本團隊實現前驅層多層堆疊技術與創新無毒硒化升溫曲線設計，搭配大面積低電阻率 ITO 透明導電膜製作及無毒氫

電漿輔助硒化之導入，成功製作高均勻性 G1 size (30X40 cm²) CIGSe 太陽能電池，轉換效率可達 14 %。在 CZTSSe 太陽能電池之研究部分，採用濺鍍再硒化之方式，基於本團隊之前驅層多層堆疊技術，無毒氫電漿輔助硒化之導入及大面積低電阻率 ITO 透明導電膜製作等模組技術，初步驗證元件效率達 2.28%。將持續進行多層堆疊及其順序優化，包括濺鍍 SnS/Cu/ZnS 之介面特性及元素擴散特性之研究；以及電漿硒化及模組整合之最佳化。

學術成就：應用相關成果，將發表兩篇國際期刊[Nano Energy (I.P. = 10.21), Vol. 10, pp. 28-36, 2014]及[Energy & Environmental Science (I.P. = 11.65), 撰寫中]，一篇已發表之國際會議論文[7th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-7)]。電漿輔助式無毒金屬硒化製程配合無毒硫化法為本團隊首創技術，已成功驗證於高效率大面積 CIGSS 太陽能電池面板，具量產價值。並已獲專利且技轉一項無毒硒化關鍵技術給國內廠商，技轉金額達 65 萬。為協助國內太陽能電池廠發展之具體事蹟。藉此計畫，我們建立 CIGS 太陽能電池服務平台，目前支援國內支援多項能源國家型計畫，並已服務國內多所大專院校。對國內學術研究之發展，盡一份心力。

肆、参考文献

- [1] Kushika, K. Key Near-term R&D Issues for Continuous Improvement in CIS-based Thin-film PV Modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, 93, 1037 - 1041.
- [2] Niki, S.; Contreras, M.; Repins, I.; Powalla, M.; Kushika, K.; Ishizuka, S.; Matsubara, K. CIGS Absorbers and Processes, *Prog. Photovoltaics* 2010, 18, 453 - 466.
- [3] “ZSW produces world record solar cell - Thin-film photovoltaics achieves 20.8% efficiency and overtakes multicrystalline silicon technology”,
<http://www.zsw-bw.de/en/support/press-releases/press-detail/zsw-stellt-weltrekord-solarzelle-her.html>
- [4] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 42), *Prog. Photovoltaics* 2013, 21, 827 - 837.
- [5] Dhere, N. G.; Lynn, K. W. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin Film Solar Cells by Two-selenizations Process Using Se Vapor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1996, 41 - 42, 271 - 279.
- [6] Kim, S. D.; Kim, H. J.; Yoon, K. H.; Song, J. S. Effect of Selenization Pressure on CuInSe₂ Thin Films Selenized Using Co-sputtered Cu-In Precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000, 62, 357 - 368.
- [7] Li, W.; Sun, Y.; Liu, W.; Zhou, L. Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Solar Cell by Selenization Process with Se Vapor, *Solar Energy* 2006, 80, 191 - 195.
- [8] Volobujeva, O.; Altosaar, M.; Raudoja, J.; Mellikov, E.; Grossberg, M.; Kaupmees, L.; Barvinschi, P. SEM Analysis and Selenization of

- Cu–In Alloy Films Produced by Co-sputtering of Metals, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, 93, 11 - 14.
- [9] Wu, T. T.; Hu, F.; Huang, J. H.; Chang, C. H.; Lai, C. C.; Yen, Y. T.; Huang, H. Y.; Hong, H. F.; Wang, Z. M.; Shen, C. H.; Shieh, J. M.; Chueh, Y. L. Improved Efficiency of Larger Area Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell by Non-toxic Hydrogen-assisted Solid Se Vapor Selenization Process, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 4842 – 4849.
- [10] Yoon, J. H.; Cho, S.; Seong, T. Y.; Jeong, J. H. Optical Diagnosis of the Microstructure of Mo Back Contact for CIS Solar Cell 216th ECS Meeting 2009.
- [11] Chung, C. H.; Kim, S. D.; Kim, H. J.; Adurodija, F. O.; Yoon, K. H.; Song, J. Phase Formation and Control of Morphology in Sputtered Cu – In Alloy Layers, *Solid State Commun.* 2003, 126, 185 – 190.
- [12] Wei, H. L.; Zhang, X. X.; Huang, H. C. Spontaneous Hillock Growth on Indium Film Surface, *CHINESE PHYS LETT.* 2006, 23, 1880 – 1883.
- [13] Schroeder, D. J.; Hernandez, J. L.; Berry, G. D.; Rockett, A. A. Hole Transport and Doping States in Epitaxial CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 1519 – 1526.
- [14] Kim, W. K. Ph.D. Thesis, University of Florida 2006.
- [15] Caballero, R.; Guillen, C.; Gutierrez, M. T.; Kaufmann, C. A. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based Thin-film Solar Cells by the Selenization of Sequentially Evaporated Metallic Layers, *Prog. Photovoltaics* 2006, 14, 145 – 153.
- [16] Marudachalam, M.; Birkmire, R. W.; Hichri, H.; Schultz, J. M.; Swartzlander, A.; Al-Jassim, M. M. Phases, Morphology, and Diffusion in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ Thin Films, *J. Appl. Phys.* 1997, 82,

- 2896 - 2905.
- [17] Moon, D. G.; Yun, J. H.; Gwak, J.; Ahn, S. K.; Cho, A.; Shin, K.; Yoon, K.; Ahn, S. J. Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films without Ga Segregation Prepared by the Single-step Selenization of Sputter Deposited Cu-In-Ga-Se Precursors Layers, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 9914 – 9921.
- [18] Purwins, M.; Enderle, R.; Schmid, M.; Berwian, P.; Muller, G.; Hergert, F.; Jost, S.; Hock, R. Phase Relations in the Ternary Cu-Ga-In System, *Thin Solid Films* 2007, 515, 5895 – 5898.
- [19] Ankur A. Kadam et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 23(4) 1197.
- [20] G. Gordillo et. Al, *Brazilian Journal of Physics* 36(3B) 982.
- [21] 總合研究所(捷胤工業), ITO 透明導電膜之濺鍍技術.
- [22] A. Belkind and Z. Zhao, S.I.o.T., Hoboken, NJ and L.M. and D. Carter, G. McDonough, G. Roche, R. Scholl and H. Walde, *Pulsed-DC Reactive Sputtering of Dielectrics: Pulsing Parameter Effects*. © 2000 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, 2000.
- [23] Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*, 61(1993) 331—337.
- [24] *Procedia Engineering* 53 (2013) 562 – 568.