行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

PECVD 設備應用光電膜性能提昇研究

The Study of Improving The Properties of Electric-Optical Thin Films through PECVD Technique

- 計畫編號:992001INER033
- 受委託機關(構):國立交通大學
- 計畫主持人: 蔡娟娟 教授
- 核研所聯絡人員:王敏全 博士
- 聯絡電話:03-5131297
- E-mail address : cctsai7@mail.nctu.edu.tw
- 報告日期:民國 99 年 11 月 12 日

目	錄	I
中	文摘要	1
英	文摘要	2
壹	、計畫緣起與目的	.4
濆	、研究方法與過程	6
	一、氧化鋅鋁基板製備	6
	二、矽基吸收膜製備與光電特性量測	6
	(一) 光暗電導量測	6
	(二) 光學能隙估算	7
	三、氧化鋅鋁基板光電特性分析	.8
	(一) 光特性	8
	(二) 電特性	9
	四、氧化鋅鋁基板應用於矽基薄膜太陽能電池之評估	10
参	-、主要發現與結論	12
-	一、氫化非晶矽吸收薄膜光電特性	12
	二、氧化鋅鋁玻璃基板光電特性及 pin 薄膜太陽能電池評估	14
	三、不鏽鋼氧化鋅鋁基板光電特性及 nip 薄膜太陽能電池評估	18
肆	· ◆考文獻	23

中文摘要

本研究機構<u>國立交通大學光電系暨顯示所</u>接受核能研究所委託,針對委託計畫「PECVD設備應用光電膜性能提昇研究」進行研究(計畫編號為992001INER033),研究時程為一年,由蔡娟娟教授擔任計畫主持人。

本計畫將擬與核能研究所(INER)共同合作研究,運用INER 電漿 鍍膜技術於不鏽鋼薄片基板上所開發具光滯留絨面結構之掺鋁氧化 鋅(AZO),結合交大現有PECVD 製作氫化非晶矽薄膜太陽能電池沉 積技術,以探討不同的不鏽鋼基板對太陽光吸收膜之光反射率、電 池轉換效率等光電特性之影響,最後再與核研所具絨面結構之AZO 玻璃基板合成太陽能電池之特性相互比較,以評估INER 之textured AZO不鏽鋼基板,應用於國內綠色產業的潛力,並開發出最佳的 textured AZO不鏽鋼基板,以期將技術導入國內產業提昇競爭力。

關鍵詞:掺鋁氧化鋅、透明導電膜、絨面結構、氫化非晶矽薄膜太 陽能電池

Abstract

In this proposal " The Study of Improving The Properties of Electric-Optical Thin Films through PECVD Technique ", we formed the collaboration (Proposal number is 992001INER033) between National Chiao Tung University Department of Photonics and the Institute of Nuclear Energy Research (INER) for one year, Prof. C.C. Tsai served as the principal investigator.

We collaborated with the Institute of Nuclear Energy Research (INER) and used plasma technique to develop TCO flexible stainless steel substrates. Then, we integrated our thin-film deposition technology to grow hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films on TCO-covered flexible substrates. By varying the process conditions, and texturing on flexible substrates, we studied the influence on the silicon thin films in terms of their optical and electrical properties for the solar cell application. We also compared and contrasted with the results using TCO-covered flexible stainless steel, TCO glass substrates in order to optimize the textured-TCO deposition. The potential of the textured-TCO films prepared at the INER on stainless steel substrates for the solar energy industrial application was evaluated.

Keywords: aluminum-doped zinc oxide (AZO), transparent conductive oxide (TCO), textured structure, hydrogenated amorphous silicon single-junction thin-film solar cells

壹、計畫緣起與目的

因應能源短缺問題,潔淨且永續再生能源之開發為各國政府近 日積極投入研究的重點項目,基於台灣純熟的矽晶圓半導體技術, 多家廠商投入傳統矽基板太陽能電池開發及量產,但矽基板用料成 本偏高。非晶矽薄膜因為無毒,對矽料依賴性低,大幅降低材料成 本,加上台灣同面板產業在TFT領域的純熟技術,可以簡單的電將輔 助氣相沉積方式進行並大面積化。

非晶矽薄膜太陽能電池的另一項優點,即是可於軟性基板上沉 積,大幅減低太陽能電池空間設置的侷限,延伸發展可攜性產品及 建築結合應用,因此可撓式非晶矽太陽能電池研發很快受到各國的 重視,從研發到符合商業化的過程,成本、原料剩餘量、元件效能 等必須被考量,而應用在軟性太陽能電池要有好的效能,在元件上 的軟性導電基板好壞就扮演非常重要的腳色。國內外不少學者,針 對透明導電膜的製備及如何用於軟性基板上[1][2][3],進行相關的研 究;Substrate型電池中,常以不鏽鋼基板或鍵上金屬的高分子聚合物 基板為太陽的背電極。為了提高不鏽鋼基板反射率,在上面製作粗 糙的Ag/ZnO 膜是非常重要的,以提升光滯留在電池中的效果,增加 短路電流;之後搭配n 型微晶矽提內建電場並減低串聯電阻,依序 沉積n-i-p 薄膜電池結構後搭配前電極TCO,TCO 製備時溫度不能 超過n-i-p 砌基薄膜沉積溫度,約攝氏200~250 度,且為了維持低接

觸電阻及抗反射效果常控制於70~80nm,再搭配適當的金屬前電極並 維持低接觸電值,完成不鏽鋼基板之非晶矽太陽能電池。

核研所開發完成之Helicon Plasma Source和VHF Plasma Source 可應用於電漿輔助化學氣相沉積(PECVD),發展矽薄膜太陽電池應 用。為縮短製程開發的時間,將委託國內學術單位交通大學,其具 有PECVD 製程矽基薄膜太陽能電池技術之經驗,結合本所設備開發 能力,提升國內薄膜太陽能產業發展。此計畫中將利用核能所於不 鏽鋼薄片基板所合成不同textured 結構之AZO 透明導電膜,搭配交 大n-i-p 矽基薄膜太陽能電池沉積技術,並藉由SEM Cross-Section 分析、AFM、UV-VIS 穿透反射儀,以探討不同textured 結構之透明 導電膜不鏽鋼基板對太陽光吸收膜之階梯覆蓋率、表面形貌及粗糙 度、光反射率等光電特性之影響。同時也將氫化非晶矽薄膜太陽能 電池沉積於核研所提供之textured AZO玻璃基板及textured AZO不鏽 鋼基板上相互比較,由電池短路電流(J_{sc})、開路電壓 (V_{oc})、填充因 子 (FF)和轉換效率等差異,探討不鏽鋼基板優劣點並加以改善,以 期發展適用於矽基薄膜太陽能電池之商業化軟性基板,並將技術轉 入國內業界提升台灣綠色能源產業競爭力。

貳、研究方法與過程

一、氧化鋅鋁基板製備

使用 In-line 系統,在不鏽鋼軟性基板上鍍上 Al 或 Ti 後,再鍍 上 AZO 薄膜,經由適當製程溫度、壓力、電漿功率的控制,進行不 鏽鋼基板製程最佳化,上半季初步以 Al/AZO 做為基板導電膜結構, 但因為 Al 在製程受熱時容易有刺穿的效應擴散至 AZO 膜中,在下 半季選擇以 Ti/AZO 做為導電膜結構,防止 Al 的擴散問題,改善基 板特性。

二、矽基吸收膜製備與光電特性量測

我們藉由 PECVD 系統導入 SiH₄、H₂ 氣體,調變適當的製程重 要參數如:基板溫度、工作壓力以、電漿功率及電極間距等,完成氫 化非晶矽薄膜製備。此外對於吸收膜重要的光電特性如光暗電導、 能隙加以分析:

(一) 光暗電導量測

為了進一步分析氫化非晶矽薄膜的導電率,在受測矽基薄膜上 以熱蒸鍍方式製備金屬接觸電極。在Keithley 5270 及 AM1.5 global Light Source 系統中,以探針接觸金屬電極,分別於標準光源 100mw/cm²強度照射下及暗箱中無光源照射條件,施加電壓(V)偵測 電流數值(I),透過式(1)可推算出光電導(σ_{ph})、暗電導(σ_d),此外量測 範時樣品尺寸參數長、寬、厚度分別以L、W、t表示,量測示意圖 見圖 1.。



Volume of a-Si:H to be calculated

圖 1. 量測氫化非晶矽薄膜電導,須先確認量測範圍的長、寬、厚度。

(二) 光學能隙估算

藉由 UV/VIS/NIR spectrometers 量測 200nm 至 1.3 μm 範圍間穿 透率 (T%) 對光波長變化關係,將膜厚及穿透率引入式(2)Tauc's law 求出薄膜的光學能隙(Eg)。

$$\left(\alpha\hbar\omega\right)^{1/2} = c\left(\hbar\omega - E_{opt}\right)$$
(2)

式(2)中, α 為矽基薄膜材料的光學吸收係數, $\hbar\omega$ 是入射光光譜之

光子能量, E_{opt} 是矽基薄膜材料推估對應的光學能隙。從圖 2 知,藉 由光頻譜能量(ħω)對(αħω)^½做圖,光學能隙可由曲線線性區段延伸 至光頻能量軸上截距量推估。



圖 2. 光頻譜能量($\hbar\omega$)對($\alpha\hbar\omega$)^½關係圖

三、氧化鋅鋁基板光電特性分析

(一) 光特性

基板的光特性舉凡穿透率、反射率等,和太陽能電池元件中光 被侷限的能力息息相關,因此對於此部分特性將由 UV/VIS/NIR spectrometers 量測。一般而言,透明導電材料可見光穿透率大於 80% 以上的材料,比較具有應用價值;相對的,要開發不鏽鋼透明導電 膜機板,主要需要有高的基板反射率,使入射光能有效的反射至吸 收膜中,增加短路電流。 (二) 電特性

透明導電材料需要至少小於1×10⁻³Ω·cm等級的電阻率。片電 阻(Sheet Resistance)是傳導性材料參考特性之一,其值會受到薄膜厚 度、合金比例與雜質濃度影響。計劃中,以四點探針量測方式得到 透明導電膜的I-V關係即可推算電阻率。薄片電阻R_s為一定義之參 數,一條導線之電阻R可以表示成:

$$R = (\rho L)/(Wt)$$
(3)

其中p為導體之電阻係數,導線寬度為W,厚度為t,長度為L;若為 長寬相等的正方形導電薄片(L=W),將可化簡為(4)式,電阻率p主要 由摻雜物質的濃度多寡來決定:

$$R_{s} = \rho/t \qquad (4)$$



圖 3. 四點式量測示意圖

四、氧化鋅鋁基板應用於矽基薄膜太陽能電池之評估

對於不同基板對太陽能電池應用上的評估,在計畫中將製備氫 化非晶矽電池,以太陽光模擬器量測系統對待測電池施加-1Volt~ +1Volt 電壓並擷取對應光電流數值,由 I-V 曲線特性獲知電池特性 參數:短路電流密度(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})、填充因子(FF)、光電轉換 效率(η)。圖 4.為一般太陽能電池 I-V 曲線圖,J_{sc}、V_{oc}分別由截距 據數值推知,短路電流密度則由短路電流值除以元件面積算出。



圖 4. 太陽能電池 IV 特性曲線及對應之功率輸出特性

標準量測系統入射光源功率密度 $P_{in}=100 \text{mW/cm}^2$,量測 IV 數 據可算出最大輸出功率密度 $(P_{Max} = V_m J_m)$,由(5)知電池轉換效率(η):

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{in}} = \frac{V_m J_m}{P_{in}}$$
(5)

填充因子(FF)可由式(6)獲得:

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{oc}J_{sc}}$$
(6)

參、主要發現與結論

一、氫化非晶矽吸收薄膜光電特性

本研究在使用 27.12MHz 電漿輔助化學氣相沉積系統 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)的系統中,導 入適當流量的矽甲烷(SiH4)和氫氣(H2),沉積氫化非晶矽薄膜 (a-Si:H)。其薄膜之光電特性取決於製程時壓力、氣體流量、基板溫 度、電漿功率密度以及基板和電極間距,沉積條件如表 1 所示。在 此我們試著調變上述製程參數製作高品質的氫化非晶矽薄膜 (光電 導值 1×10⁻⁵ S/cm、暗電導值<10⁻¹⁰ S/cm、光學能隙介於 1.7~1.8 eV), 初步我們的矽薄膜在適當調整製程條件下已成功達到優異的特性, 如表 2 所示。

此外為了製作 nip 太陽能電池以驗證不鏽鋼基板的品質,我們 同時開發了 n 型非晶矽薄膜,電導率可達>10⁻³S/cm,而 p 型非晶 矽薄膜電導率約可達 10⁻⁵ S/cm。同時為了減少入射光的損耗,我們 也導入甲烷氣體(CH₄)製備較高能隙(其能隙約接近 2.0eV,如圖 5.) 的碳化矽(a-SiC:H)薄膜於電池結構中做為窗口層,以減少參雜層的 吸收以提升吸收層的入光量。

基板溫度	電漿功率	電漿功率 沉積壓力 基板和電極		矽甲烷	氫氣
(°C)	(W)	(Pa)	(mm)	(sccm)	(sccm)
180-200	20-30	40-150	14-25	30-50	40-100

表 1. 氫化非晶矽薄膜製程條件

表 2. 氫化非晶矽薄膜特性

光電導 σ_{ph}	暗電導 od	Optical Bandgap	Microstructure
(S/cm)	(S/cm)	(eV)	Factor
$\sim 1 \times 10^{-5}$	$\sim 10^{-11} - 10^{-10}$	~ 1.75	< 0.1



圖 5. CH₄ / SiH₄ 流量比例對 P 型碳化矽之電導及光學能隙的影響

二、氧化鋅鋁玻璃基板光電特性及 pin 薄膜太陽能電池應用評估

針對製備出的不同磷酸處理後製備 Textured 結構 AZO 玻璃基板 及商業化 SnO₂:F 基板進行透明導電膜厚度、電性(片電阻)、光學 (穿 透率)、表面粗糙度等重要特性參數進行量測以輔助評估 AZO 基板 應用於太陽能電池的可行性,量測相關結果數據如下表 3.所示。

No	AZO	0.5wt% H ₃ PO ₄	Rsheet	T(%)	RMS
INO.	d (nm)	Etching Time (sec)	(Ω/sq)	@550nm	(nm)
1	770	0	21.4	85.40	12.0
2	673	20	26.4	80.00	27.1
3	587	45	27.1	72.30	44.5
4	522	60	29.8	70.60	44.0
5	Glass	s / SnO ₂ :F (900nm)	9.6	80.60	47.1

表 3. AZO 玻璃基板及 SnO₂:F 商業化玻璃基板特性

為了初步評估 AZO 玻璃基板在薄膜太陽能電池應用上的可行性,進行 pin 單接面非晶矽薄膜太陽能電池製備,並和商業化 SnO₂:F 玻璃基板比較。由各個太陽能電池呈現的特性曲線,間接獲得短路 電流密度、開路電壓、填充因子、轉換效率,結果如表 4.所列。

AZO 薄膜大致上隨酸蝕刻時間增加使表面粗糙度增加, 達到入 射光徑增加以提升光滯留能力。

其七	Roughness	J _{sc}	V_{oc}	FF	η
至似	(nm)	(mA/cm^2)	(volt)	(%)	(%)
1	12.0	11.265	0.845	68.35	6.51
2	27.1	12.396	0.832	67.72	6.99
3	44.5	11.753	0.857	68.70	6.92
4	44.0	11.690	0.843	67.70	6.67
5	47.1	11.153	0.870	72.23	7.01

表 4. 不同基板之氫化非晶矽薄膜太陽能電池特性

我們發現2、3、4 樣品的確成功的以酸蝕製備出有效的絨面結構,短路電流密度相較於樣品1的皆有提升。但對於20sec 酸蝕條件下已有 TCO 膜被蝕刻光形成不完全的孔洞,造成電池內部電場分布不均勻,影響光生載子傳輸,當酸蝕 45sec 以後,許多吃穿的大孔洞隨蝕刻時間增加形成更多,不連續的 AZO/玻璃基板之絕緣接面對載子傳輸影響更多,使電池效率隨蝕刻時間降低,因此要做成好的 AZO 玻璃基板應用於太陽能電池上,大致有兩個方向:

(1)為了使矽基薄膜沉積時有更好的階梯覆蓋(step coverage), Textured 結構變化需平緩,因此可調變酸蝕溶液濃度(<0.5wt%)減緩酸蝕速度及蝕刻選擇率。</p>

(2)此外為了抑制孔洞形成,應減少蝕刻時間長度(蝕刻時間<20sec)。避免孔洞形成勢必能在增加 AZO 表面粗糙度同時減少漏



圖 6. AZO 玻璃基板樣品 1、2、3、4 之俯視 SEM 圖像

整體而言 AZO 基板製備之電池轉換效率以樣品 2 最佳,可達 6.99%,逼近商業化 SnO₂:F 玻璃基板製出的太陽能電池效率 7.01%。

此外由於 AZO 材料中本身抗酸鹼及耐熱特性較差,又因 AZO 本身具有細微孔洞,所以在酸蝕製成絨面結構時,酸液滲入較難避 免酸蝕孔洞的形成;但 AZO 本身具有不錯的抗還原特性,因此也許 可改由氫電漿處理方式進行絨面結構的製備,以達到更好的結果, 亦可藉由其他透明導電膜材料(如 SnO2)的優劣特性,和 AZO 掺入一



圖 7. 不同基板之氫化非晶矽薄膜太陽能電池特性曲線

三、不鏽鋼氧化鋅鋁基板光電特性及 nip 薄膜太陽能電池應用評估

No	S.S. Al		AZO		Voc	J _{sc}	FF	η	R(%)	Yield	
INU.	T_{ss} (°C)	Power (w)	d (nm)	Power (w)	d (nm)	(V)	(mA/cm ²)	(%)	(%)	@550nm	(%)
6	275	DC-3000	250	DC-1500	300	0.81	12.97	50.11	5.29	-	11.1
7	275	DC-3000	250	DC-1500	200	0.92	13.51	58.51	7.25	-	13.3
8	25	-	-	RF-900	67	0.75	10.43	47.37	3.68	34.72	62.5
9	25	DC-1000	90	RF-900	67	0.72	11.66	38.18	3.21	63.36	75.0
10	200	DC-1000	90	RF-900	133.3	0.76	9.84	51.56	3.88	57.25	87.5
11	200	DC-2000	185	RF-900	133.3	0.76	12.94	53.59	5.29	44.16	87.5
12	SS						13.64	51.82	5.45	53.74	87.5
13		Gla	uss / SnOg	2:F		0.92	13.42	38.04	4.69	6.54	11.1

表 5. Al/AZO/S.S.不鏽鋼基板上製備 nip champion cells 結果

初期在 SnO₂:F 基板和不鏽鋼基板上製備 nip 矽基薄膜電池,樣 品 6-7及 Glass / SnO₂:F 製備的電池良率(Yield = 同一基板上具有電 池特性顆數/同一基板上全部電池數量)僅約 10%,表一陳列不同基 板上製備 nip cell 的結果。製程 SS/TCO 基板之 TCO 功率高,可能 致使不鏽鋼基板內的元素物質(Al)被析出,以 PECVD 電漿製備 nip cell 的製程中將可能使 Al 元素跑到非晶矽薄膜中影響太陽能電池特 性,為導致電池存活率低的可能因素。此外不鏽鋼基板的表面粗糙 度約 100.9nm 較 SnO₂:F 玻璃基板 44.5nm 不平整,將影響接續 nip cell 製程的薄膜覆蓋率。樣品 8-11 將基板製程溫度和功率降低有較低的 粗糙度,使接續的 nip 薄膜沉積較為平緩,增加電池穩定性,電池 良率可達 80%,且同一基板上的每顆電池特性相近差異不大,因此 基板 TCO 及 AI 製程部分可朝向更低功率條件製程(一般文獻 RF Power 約 100-250W),降低基板表面粗糙,度並探討電池變異性、 良率等進行基板在薄膜太陽能電池應用上的評估。



圖 8. Al/AZO/S.S.基板上製備 nip cells 的最佳電池特性曲(樣品 8-12)

依據電池特性比較,以RF和DC Sputtering 製備AZO之基板, 電池的開路電壓有所差異,建議可針對不同製程下的AZO薄膜,進 行製程 Power、DC 和 RF 方式對 AZO 薄膜功函數影響分析找出 Voc 可能降低的原因。此外亦有文獻指出,在鍍上 AZO 前可沉積 ZnO 作為緩衝層,對 AZO 薄膜[002]方向擇優取向有強化的作用,提升 AZO 薄膜的結晶性降低電阻率並提高光穿透率。在所有基板中由圖 8 可知,單純以 Stainless Steel (SS)基板製作的 nip cell 具有較佳的電 池特性,在 SS 上不論多鍍上 Al(反射層)或 AZO(背電極)都會使電池 特性變差。



圖 9. Al/AZO/S.S.基板反射率對入射光波長關係圖(樣品 8-12)

由圖 9 知,在常溫下(RT)製備基板,由反射率對入射光波長分佈看出鍍上 Al(反射層)的確可有效提升可見光波段的反射率,幫助入射光在電池內部反射回來再被吸收,而相較於空基板 SS 鍍上 AZO 後會使反射率降低。綜觀樣品 8-12 電池特性,在室溫下製備的

AZO/SS 基板相對於 SS 基板上成長 nip cell,則造成 J_{sc}和 V_{oc} 降低, 可能因為 AZO 製程上不佳使該膜層的電阻率偏高或有一些漏電途 徑, AZO、AI 基板製程溫度太低或是功率太高都會使電池特性劣 化,因此除了建議將製程功率降低,基板溫度也可再往較高溫 (>200℃)的方向調整。

再綜觀反射率關係基板 11 製備 nip 太陽能電池的結果,在 8-12 樣品中有較佳的效率,已接近 SS 上直接成長 nip cell 的結果,對於 a-Si:H 材料而言(能隙~1.75ev),可吸收的波長約在 708nm 內,可知 基板 6 在可見光區 600-700nm 間低於 SS 基板的反射率,反射光較 少為造成短路電流較低的原因之一。

	S.S.	S.S. Ti AZO		AZO Sheet Resistance		т	FF	n	R(%)	Vield
No.	T _{ss}	d	d	(Ohm/square)	v _{oc}	(mA/cm^2)	(%)	'' (%)	@550nm	(%)
	(°C)	(nm)	(nm)	(Omin/square)	(,)	(1111) (1111)	(/*)	(/~)	0,000	(/ 0)
14	200	184	132	12.13	0.86	13.68	59.23	6.96	29.13	75.0
15	200	-	132	144	0.85	13.79	57.99	6.83	46.58	88.9
16	200	184	-	12.74	0.85	17.00	54.53	7.86	42.79	75.0

表 6. Ti/AZO/S.S.不鏽鋼基板上製備 nip champion cells 結果

由於鈦金屬有良好的抗熱及酸鹼特性,穩定且能和 Al 形成強度 高的輕合金,為了改善 Al 可能的刺穿效應,避免 nip 薄膜電池過程

Al 擴散至矽基薄膜中造成短路,反射層金屬材料嘗試改為鈦(Ti)。 同時將 TCO 製程調整, nip cell 良率提升。



圖 10. S.S/ Ti/ AZO 基板上製備 nip cells 的最佳電池特性曲(樣品





圖 11. S.S/ Ti/ AZO.基板反射率對入射光波長關係圖(樣品 14-16)

此外參考反射率對入射光波長關係圖可知 Ti 背電極在 400-800nm 反射率在 40-50%間, SS/Ti/AZO 及 SS/AZO 基板在藍光 短波長可見光區偏低。所以在樣品 16 中有較高的短路電流 17.00mA/cm²,可達 7.86%轉換效率,並有 0.85V 開路電壓,但 FF 在 54.53%仍偏低。

在基板製作方面可加入一些金屬氧化物層當 Buffer Layer 幫助 AZO 特性提升,並引入一些表面處理改善基板介面特性提升 FF。

肆、参考文獻

- 1.潘漢昌、蘇健穎、蕭健男,明導電塑膠基板研製,國研科技第七期, 2005。
- A.E. Rakhshani , J. Kokaj, J. Mathew, B. Peradeep, Appl. Phys. A 86, 377–383, 2007.
- 3. Christopher R. Cording, Proc. of SPIE Vol.7048, 70480 J-1.