

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

節能薄膜及元件於撓曲時特性及結構優化之研究

**Electric Characteristic Analysis for flexible Energy-saving
Thin Films and devices**

計畫編號：1022001INER011

受委託機關(構)：國立中山大學

計畫主持人：張鼎張 教授

聯絡電話：07-5252000#3708

E-mail address：tcchang@mail.phys.nsysu.edu.tw

核研所聯絡人員：王敏全 博士

報告日期：民國 102 年 12 月 5 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
貳、研究方法與過程.....	5
一、可撓曲薄膜型太陽能電池之基本光電特性研究：.....	5
二、不同撓曲半徑下之元件特性變化研究：.....	5
三、不同元件內部結構之太陽能電池結構優化研究：.....	6
參、主要發現與結論.....	7
一、PIN 結構之光電基本特性及缺陷萃取.....	7
二、PIN 結構在撓曲應力下之光電特性及缺陷萃取.....	12
三、元件結構優化及後處理改善光電特性.....	16
(一) PIN 結構之後處理改善.....	16
(二) NIP 結構之後處理改善.....	20
肆、參考文獻.....	23

中文摘要

目前低溫薄膜太陽能電池的轉換效率仍然低於單晶矽太陽能電池。大部分的轉換效率損失來自於各層塊材缺陷、介面缺陷與光致劣化現象。近幾年來，許多研究發展高能隙的透光層與導電微晶矽薄膜來改善膜薄太陽能電池的轉換效率，但是不同薄膜的不連續能隙會增加介面缺陷的影響而降低太陽能電池的效率。本計劃主要著重於可撓曲薄膜型太陽能電池在撓曲時之薄膜的特性分析與薄膜缺陷狀態對於效率的影響。因此我們利用電容電壓分析方式，配合在不同曲率半徑下之測試，來分析太陽能電池中各層薄膜的缺陷狀態，並探討元件之溫度效應，以提升元件性能、增加元件壽命、並釐清相關物理機制為主要目標。藉由物理機制與缺陷分布的釐清，將可調變製程參數來最佳化薄膜品質與缺陷狀態，得到較高的電池轉換效率。

關鍵詞：薄膜太陽能電池、撓曲、缺陷分布

英文摘要

The efficiency of low temperature silicon thin film solar cell is still lower than single crystallization solar cell. The most losses of efficiency come from the bulk trap、interface trap and light induced degradation. In recent year, most researches developed the window layer of higher energy band gap and conductive micro-silicon to improve the efficiency of thin film. But discontinues energy gaps of different layer will increase the influence of interface trap and decrease the efficiency of solar cell. The characteristic analysis and efficiency influenced by the thin film trap state applied on thin film solar cell will be discussed in this project. We can obtain the higher cell efficiency by optimum the trap state distribution in silicon thin film solar cell. We use voltage-capacitance method to analyze the trap state in every layer of solar cell. And we also change the process parameter to optimum the quality of thin film and trap state.

Key Word : thin-film solar cell、bending、defect distribution

壹、計畫緣起與目的

在油價不斷上漲壓力下，替代能源議題持續發燒，太陽電池產業跟著迅速竄紅；目前太陽能電池產業主流技術主要以矽晶片為基材（Crystalline-Silicon Wafer Based）的技術，但隨著太陽能電池整個消費市場需求的快速成長，使得現階段產能無法立即配合新增的太陽電池需求，遂造成上游矽材供需失調，因此太陽能電池廠商紛紛加入搶矽原料大戰。由於矽原料的供不應求，將限縮矽晶太陽電池產業的成長力道，因此被稱為第二代薄膜型（Thin Film）太陽電池技術將肩負起低成本高效率的能源替代方向之一。

薄膜型太陽電池具有較能吸收漫射光源、適合大面積生產、可做成可撓式、與建材整合之 BIPV 模組、或應用於消費性電子產品等優勢。若配合標準化的鍍膜設備、及自動化生產線，可使薄膜太陽電池產品之製造成本大幅降低。除此之外，其效率如果能夠藉由最佳化各種參數來提升，這樣更具與單晶矽太陽電池的競爭優勢。

根據 Parsathi 的模擬研究指出[1]，非晶矽薄膜在元件內部的載子損失大部分來自於本質層的載子復合損耗(約 7%)與電動摻雜層(P-layer)附近的損耗(約 1.06%)。如果元件的電洞摻雜層與本質層間有介面缺陷(Interface trap)的產生，元件各處的效率損失將會大幅提升，其中電動摻雜層(P-layer)附近的損耗將從 1.06% 提升至 8.08%。上述的載子損失除了影響元件的短路電流(J_{sc} , Short circuit current)，本質層的缺陷數過多或是電洞摻雜層與本質層的介面缺陷會影響元件的開路電壓(V_{oc} , open circuit voltage)與填充因子(F.F, Fill Factor)，因此降低元件的整體效率。除了改善薄膜缺陷與製程條件外，引入透光層(Window layer)也能提升元件的效率。傳統的透

光層有高能隙的 SiC 或是低吸收的 uc-Si 的選擇，但是高能隙的材料因為不容易摻雜形成導體造成元件的填充因子減少，Matsumoto 提出矽摻雜氧(Si:O)[2]的合金材料在相同能隙的條件下，矽摻雜氧薄膜擁有高導電度並且能改善元件效率，相關研究也指出矽摻雜氧的優點[3-6]。本計畫對可撓式薄膜太陽能電池之結構做研究，並探討撓曲時結構所產生的缺陷對光電流所造成的影響，以期提升其轉換效率。

以核研所開發之不鏽鋼薄片基板，發展矽薄膜太陽電池應用。結合國內具有完善量測設備的中山大學張鼎張老師實驗室，深入研究節能薄膜與優化結構，以提升矽基薄膜太陽能電池應用。缺陷對於太陽能光電轉換效率扮演著重要的關鍵角色，若元件在撓曲下產生大量缺陷，將會讓光轉換的電子電洞對容易被缺陷捕獲複合，而大幅降低光電轉換效率。因此釐清缺陷密度與分布是提升太陽能光電轉換效率的關鍵核心。本研究團隊在可撓曲(flexible)元件的研究上具有許多成功且成熟的量測分析技術。利用在不鏽鋼基板(Metal foil)上所製作之非晶矽薄膜電晶體元件來探討元件處於彎曲狀態下的特性以及不同溫度下之信賴度，藉由安捷倫 B1500A 半導體分析儀透過電壓電容量測，分析萃取不同位置的缺陷密度，提供改善太陽能薄膜結構之依據，並透過不同波長的 LED 光源對太陽能電池轉換效率影響來驗證萃取出來缺陷密度之正確性。

貳、研究方法與過程

本計劃將分成多部分進行研究，以核研所開發之不鏽鋼薄片基板，在此可撓基板上完成非晶矽薄膜太陽能元件製備。並比較其在不同曲率半徑下的薄膜特性與缺陷分佈對元件性能的影響變化，並釐清其相關物理機制。

一、可撓曲薄膜型太陽能電池之基本光電特性研究：

(一) 利用安捷倫 B1500A 半導體分析儀系統，搭配不同波長的單色光，並固定光強度為 3000 lux，來分析元件之光電流。並於暗箱中無光源照射條件來測得暗電流。

(二) 利用不同交流振幅搭配直流偏壓進行電壓電容量測。由電容值與空乏區之公式轉換，可萃取出缺陷深度之物理位置

$$W = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s A}{C_0} \text{ 和 缺陷密度 } Ndl = -\frac{C_0^3}{2q\epsilon_0 \epsilon_s A^2 C_1} [7-8], \text{ 進而求得其分}$$

佈關係。

二、可撓曲薄膜型太陽能電池在不同撓曲半徑下之元件特性變化研究：

(一) 將元件分別黏至不同曲率半徑之張應力模具上，並重複第一主題的量測方法，比較不同曲率半徑下之元件特性差異。

(二) 改為將元件分別黏至不同曲率半徑之壓應力模具上，重複以上的量測。

三、不同元件內部結構之太陽能電池結構優化研究：

- (一) 改變不同元件內部結構設計，進行元件特性優化，比較其特性的差異，以找出薄膜內部與元件之最佳製程參數。
- (二) 以後處理方式，進行元件特性優化，比較其特性的差異。

參、主要發現與結論

一、PIN 結構之光電基本特性及缺陷萃取

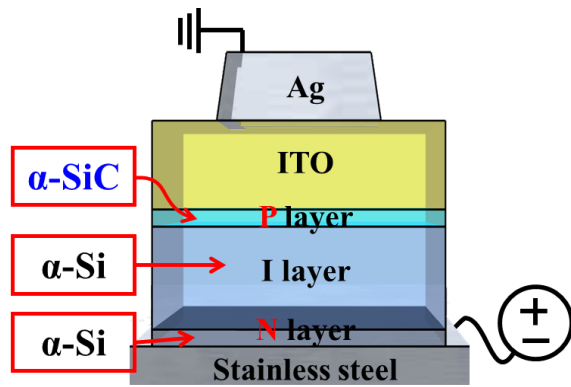
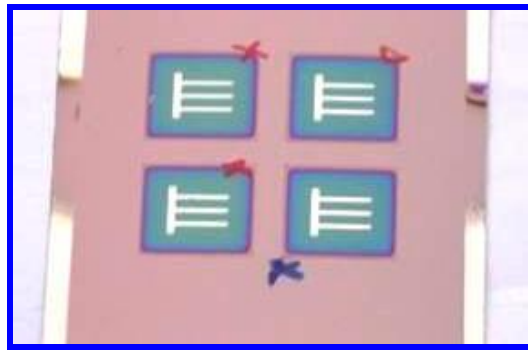
圖一為 PIN 薄膜太陽能電池樣品及結構示意圖。樣品製作流程為在 50 μm 厚之不鏽鋼基板上，以化學氣相沉積法先成長 n-type 之非晶矽薄膜，再沉積無摻雜之非晶矽薄膜，上面再成長 p-type 之碳化矽薄膜。最後以濺鍍方式鍍上 ITO 透明導電膜及指叉狀銀電極來完成元件。量測之方式為在不鏽鋼基板上施加偏壓，以探針接觸上端之金屬電極來偵測電流。並搭配單波長之紅、藍、綠 LED 光及白光 LED 做量測。圖二為元件在暗態及光照下之電壓電流曲線。未照光時，無偏壓 0V 之電流僅 8 nA。而在白光照下產生大量電子電洞對，使光電流讀值為 55 μA 。

為了瞭解元件內薄膜之缺陷分布狀況，採用了一電壓電容之 Drive Level Capacity Profiling 剖析法[9-11]。一樣在基板施加一直流偏壓，將元件從逆偏壓掃描至順偏壓，並搭配不同強度之交流電壓振幅，分別為 30 mV、50 mV、70 mV、90 mV、110 mV，頻率為 1000 Hz。利用交流震盪幅度不同時與缺陷耦合之機率即不同，再搭配直流偏壓來改變空乏區寬度，進而可掃描近乎整個空乏區。如圖三所示，可由此來萃取其中之缺陷濃度與其對應位置。而不同交流振幅之電壓電容量測結果如圖四所示。隨著偏壓越為順向偏壓，電容值愈為上升。這是因為順向偏壓時，元件空乏區寬度隨之縮小，而使其電容值上升。當偏壓達到 -0.95 V 時，元件完全導通，因此電荷無法繼續累積而流失，因此電容值開始下降。接著將每個偏壓下，

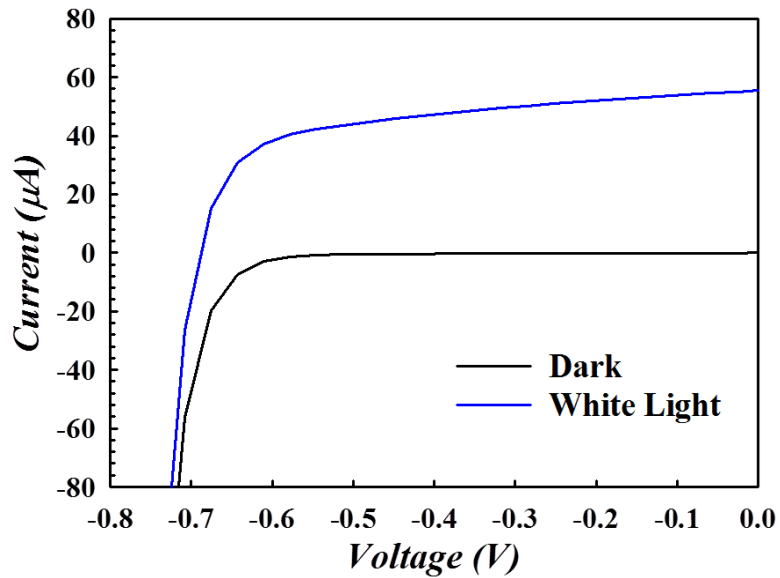
不同交流電壓振盪所對應之電容值萃取出來，以偏壓-0.19 V 為例，將不同振盪大小對電容值作圖，線性擬合後可萃取出此回歸線之斜率(C_0)與截距(C_1)，如圖五所示。接著帶入整理後之空乏區與電容值

關係公式 $W = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s A}{C_0}$ 和 $Ndl = -\frac{C_0^3}{2q\epsilon_0 \epsilon_s A^2 C_1}$ ，可得到不同物理深度

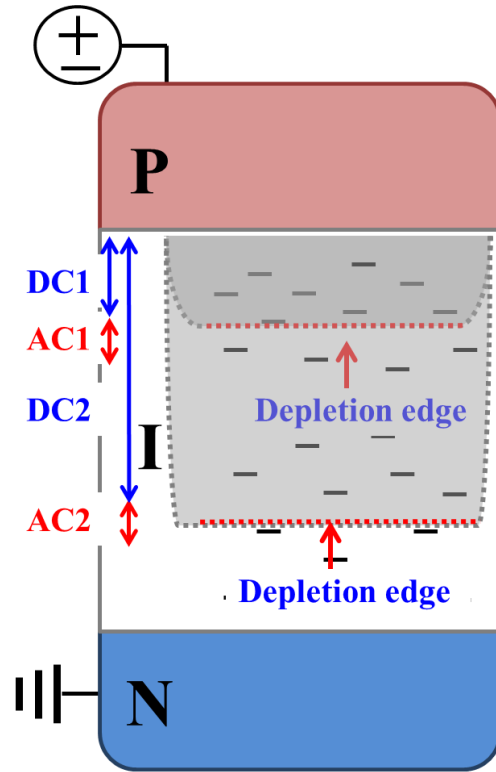
之缺陷分布。圖六即為此 PIN 結構元件的缺陷密度對物理位置分布圖。此缺陷分布趨勢可分成兩個部份，第一部份為深度 140~180 nm 的部份，對應後此區域為 p-type 之 SiC 層。因 p-type 區域為以參雜方式改變而形成 p-type，因此缺陷密度在整體元件內為較高狀態，約在 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ 上下。另一部分為 55~140 nm 處之本質區，本質層的區域未經過參雜製程破壞晶格，因此缺陷密度較 p-type 區域低，約在 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ 左右。而在不同薄膜之介面交界處，可看到大量介面缺陷以致缺陷密度急遽上升，如約 140 nm 與 180 nm 處。



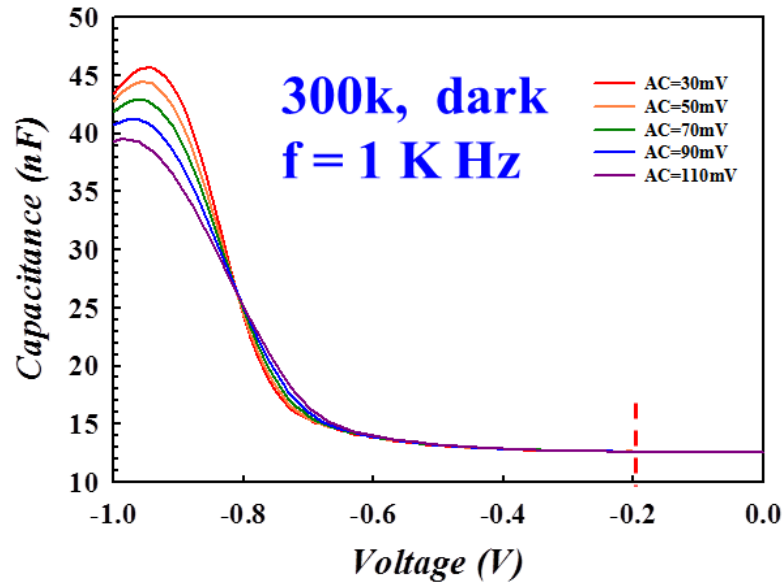
圖一. 薄膜太陽能電池樣品與量測方式示意圖



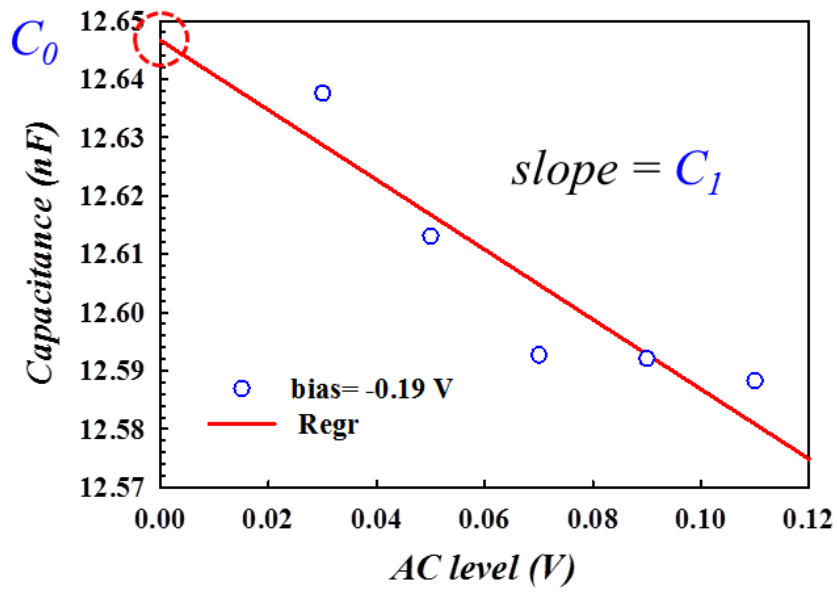
圖二. PIN 結構在暗態及白光環境下之電壓電流圖



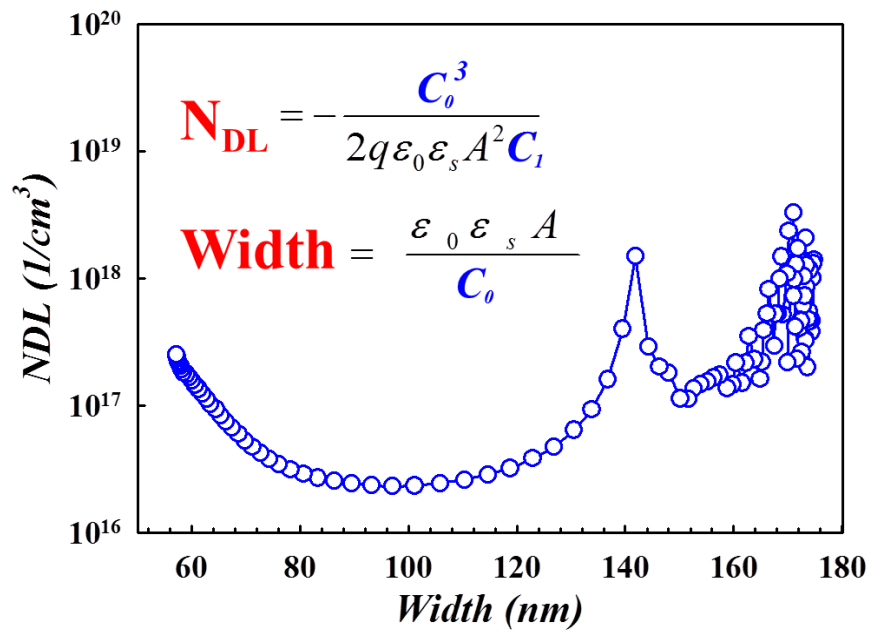
圖三. 直流交流震盪與空乏區示意圖



圖四. 不同 AC 振幅之電壓電容特性圖



圖五. AC 振幅與電容關係線性回歸圖



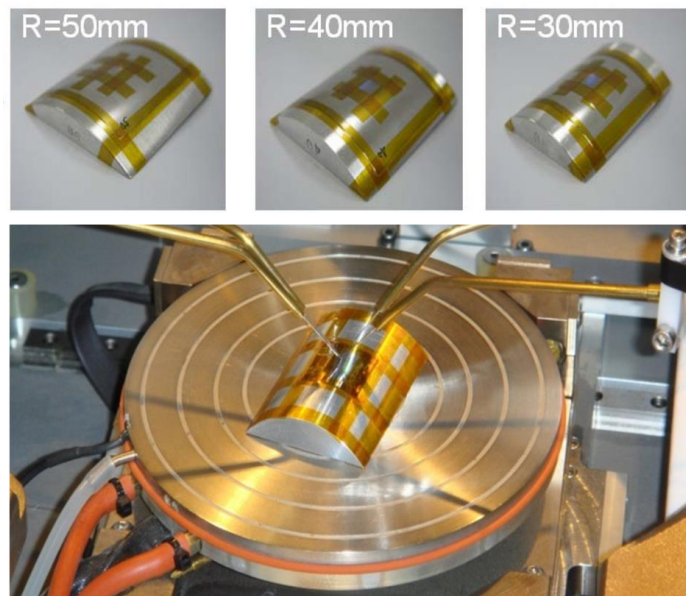
圖六. 物理位置對缺陷密度分布圖

二、PIN 結構在撓曲應力下之光電特性及缺陷萃取

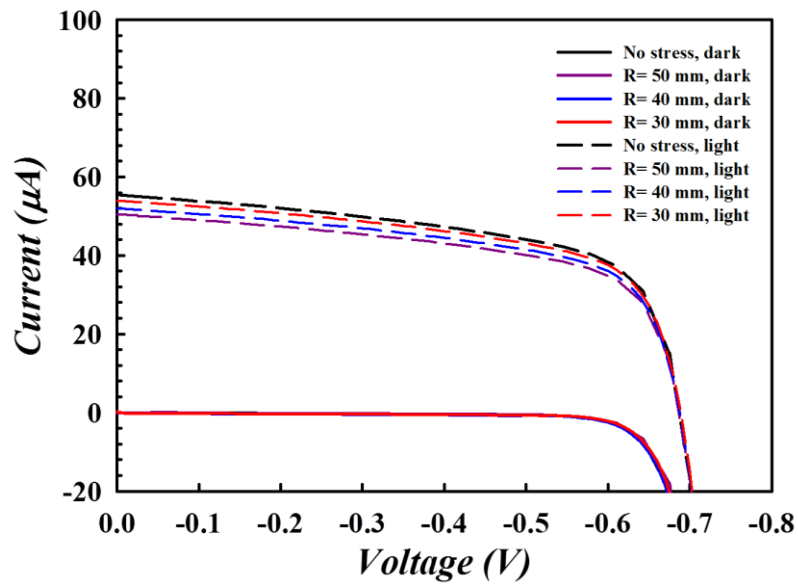
利用不同曲率之撓曲模具對元件進行彎曲，來探討可撓曲薄膜型太陽能電池在施加應力下之是否影響其光轉換效率。將元件黏貼固定在不銹鋼製之凸型撓曲模具後，如圖七所示。在暗態及利用不同波長的 LED 光源下進行電壓電流量測。實驗中所使用的 LED 光源波長分別為 660 nm(紅光)、525 nm(綠光)、470 nm(藍光)及白光 LED，照射在樣品上之光強度皆以照度計校正調整為 3000 lux。接著變更不同曲率半徑之模具，來改變施加之應力大小。由圖八的實驗結果中可見，元件在撓曲下之光電流隨著彎曲應力的增加，光電流無明顯增加或減少的趨勢。此顯示光電流與彎曲應力大小並無一相依關係。而開路電壓與短路電流受應力後也皆無明顯變化。而在暗態(不開 LED 燈)未加偏壓下，不同應力強度下之暗電流亦無明顯變動，皆在數十奈安培之間。顯示彎曲時之應力並不會造成元件之漏電流大幅上升。

再進一步分析不同類別之應力，即張應力與壓應力是否影響光轉換效率。將同一個元件交互地在無應力(即平坦模具)、張應力(凸型模具)及壓應力(凹型模具)下測量，量測方式及模具如圖九所示。一樣搭配 LED 光源做暗態及光照下之電壓電流與電壓電容量測，量測之暗電流及光電流如圖十所示。在不同種應力施加下，未加偏壓之暗電流一樣皆在數十奈安培間，未隨著施加張應力或壓應力而使暗電流上升或下降。逆向偏壓之漏電流也不受應力作用而增加。而照光下之光電流在未加偏壓時皆在 90 微安培上下，與施加之應力條件亦無明顯相依性。由以上兩實驗顯示，施加應力並不影響此 PIN 薄膜太陽能電池之光轉換效率。

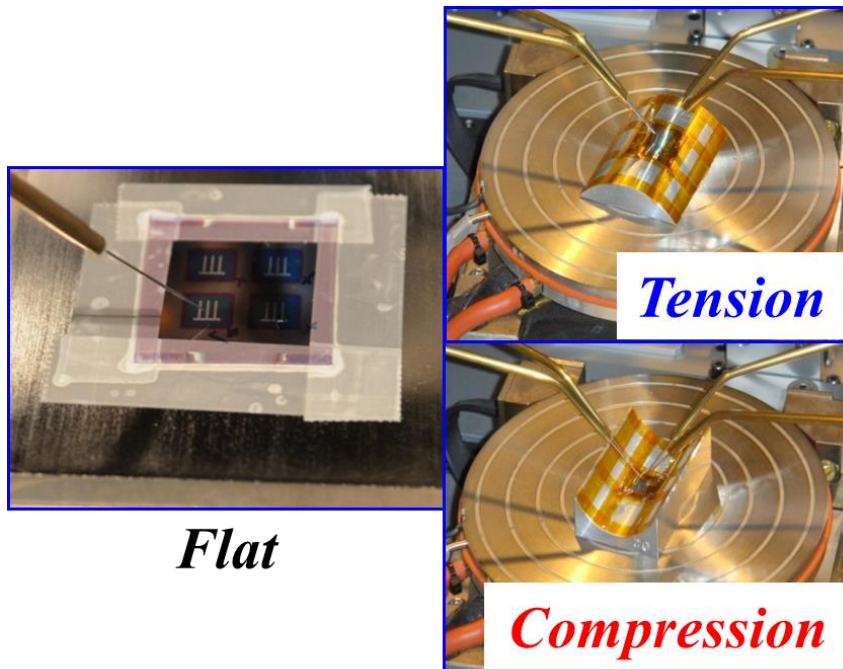
為了瞭解所施加之應力對於薄膜內部缺陷之影響，將不同條件下所量測的電容值依前述方式萃取，轉換成缺陷密度與物理位置分布圖，結果如圖十一所示。由此關係圖發現，在不同的應力狀態下，對於深度 140 nm~ 180 nm 之 p-type 區域及 55 nm~140 nm 之本質層的缺陷密度影響極有限，除了反覆量測之最後撓曲回平面外，缺陷密度的變化幅度都在 10 % 以下。因此元件之短路電流受撓曲應力之變動幅度極小，顯示可撓曲薄膜型太陽能電池受彎折時並不會降低其轉換效率。但元件在反覆的撓曲下可發現，在薄膜介面交界處 (~140 nm) 之缺陷密度有上升的現象。可推斷為由於 p-type 之 SiC 層與 Si 本質層為異質介面，介面在反覆彎折後產生錯排、滑動等，使介面之缺陷密度上升。若持續反覆彎折，異質介面有剝離脫落的可能性。



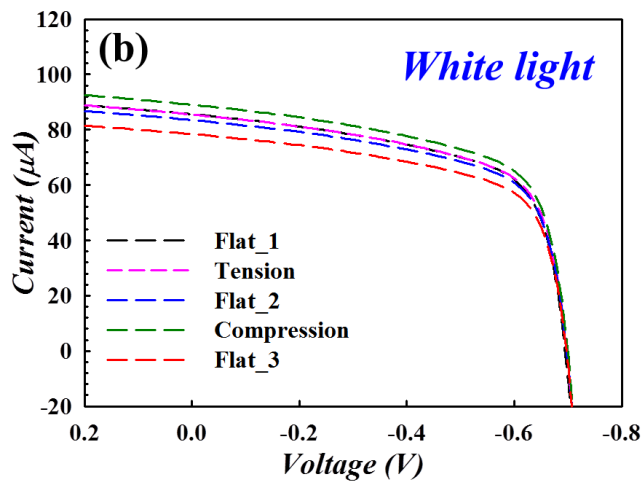
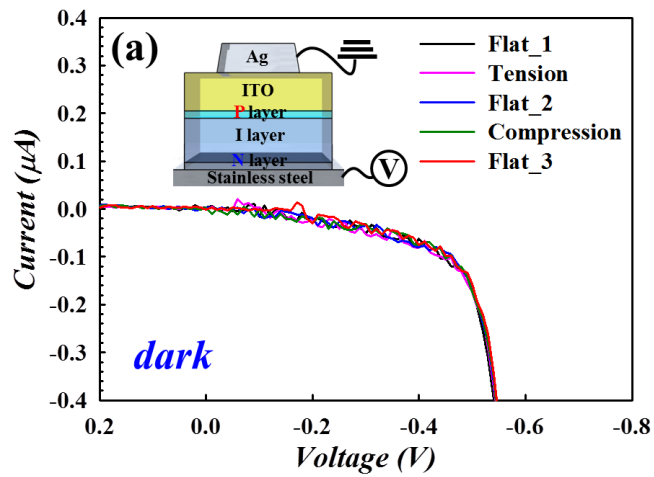
圖七. 張應力模具與實際量測圖



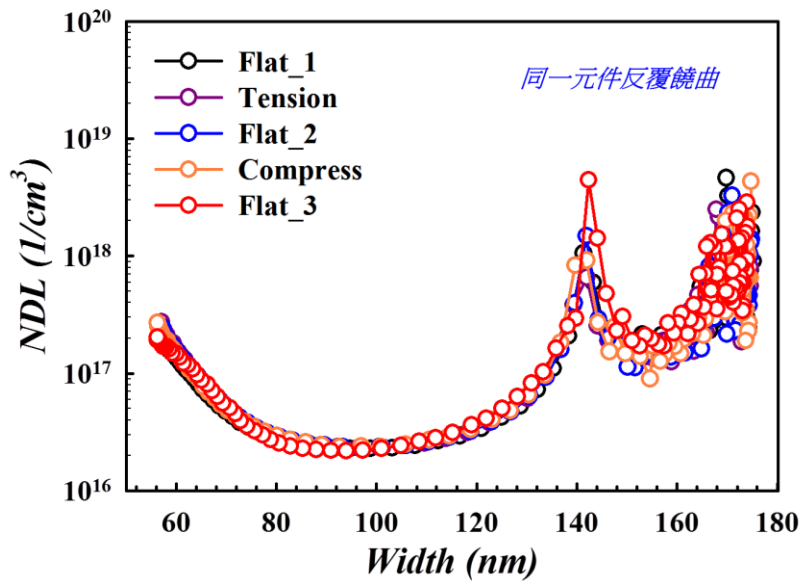
圖八. 撓曲下之暗電流與光電流



圖九. 不同應力下量測圖



圖十. 不同應力下之(a)暗態電流 (b)光電流



圖十一. 撓曲應力下之物理位置對缺陷密度關係圖

三、元件結構優化及後處理改善光電特性

(一) PIN 結構之後處理改善

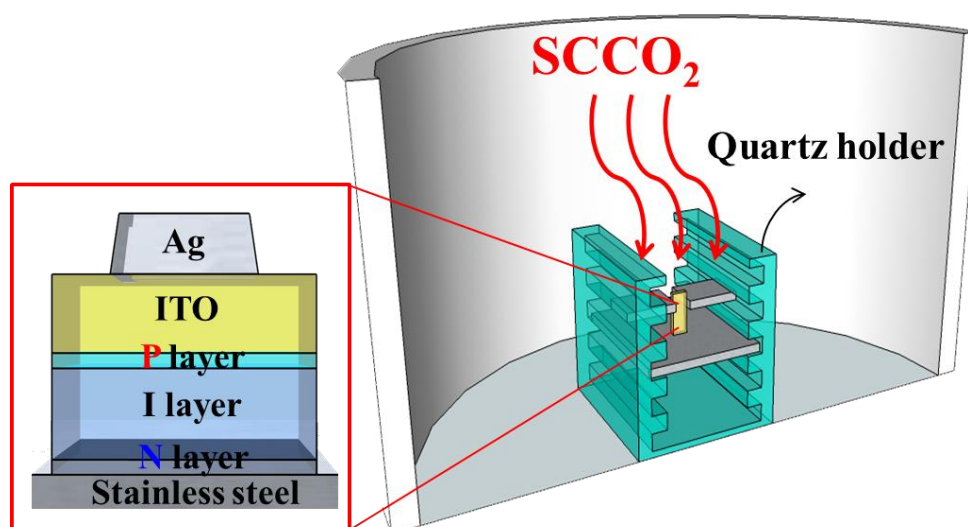
為了提升轉換效率，可朝改善薄膜內缺陷密度的方向來進行。在此引進一超臨界二氧化碳流體(SCCO₂)處理技術來對非晶矽薄膜太陽能電池元件進行後處理。因超臨界態流體具有高度滲透力、高溶解性及強氧化能力等特性[12]，可藉由薄膜內之晶界穿透深入薄膜之中，來對薄膜內之缺陷進行鈍化或將內含雜質攜出。而選用二氧化碳作為超臨界態之流體，乃因二氧化碳其超臨界點之條件較低，僅需近室溫之 31 °C 及加壓至約 7.5 MPa，常見流體之臨界點條件如表一中所列[13]。此外，二氧化碳不易與樣品產生額外不必要之化學反應，故採用其作為處理之流體。後處理的方式乃使用一石英載台，將前述使用之 PIN 結構薄膜太陽能電池元件採直立放入，置入高壓處理腔體後密封並加熱腔體。另外，將純度 99.999 % 之二氧化碳氣體以幫浦抽取後壓縮，使其壓力達到 3000 Psi。待腔體加熱至 120 °C 後，將高壓之二氧化碳氣體通入處理腔體內，即滿足二氧化碳之臨界溫度與臨界壓力條件，進入超臨界流體態。通入後即開始計時，處理時間為 10 分鐘，計時結束後即洩壓將二氧化碳排出並冷卻。處理之高壓腔體腔體示意圖如圖十二所示。

圖十三(a)(b)(c)為 SCCO₂ 處理前後之 PIN 薄膜太陽能電池，在不同光照環境下之電壓電流量測結果。經處理後之暗電流亦無明顯

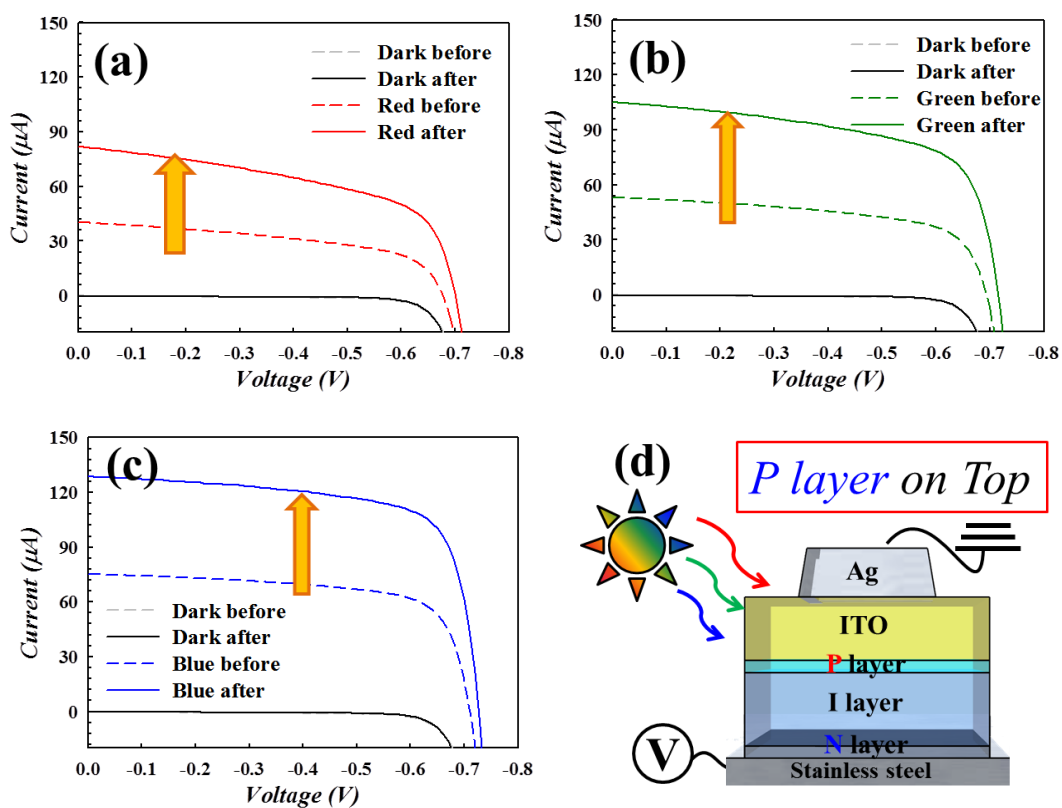
變化，未施加偏壓時之電流在數十奈安培間。顯示此處理方式不會造成元件之漏電上升而使耗能增加。在紅光、綠光、藍光等不同波長之單色光源下進行電壓電流量測，並固定照射之光強度一樣為 3000 lux，元件在 SCCO₂ 處理後之光電流皆明顯提升 70 % ~100 % 不等。顯示其光轉換效率經處理後有明顯大幅提升。為了瞭解薄膜中之缺陷密度在後處理後產生如何變化，一樣以電壓電容量測法來萃取，比較經 SCCO₂ 處理前後元件之缺陷密度變化。由電容值萃取出之物理位置與缺陷密度關係如圖十四所示。由此比較顯示，深度 40 nm~160 nm 之本質 α -Si 區域，經 SCCO₂ 處理後之缺陷密度與缺陷深度均無明顯變動，而深度 160 nm~180 nm 之 p-type SiC 區域之缺陷密度有微幅降低。但在深度 160 處之兩界面交界處，其缺陷密度在處理後有大幅度下降，缺陷密度下降量約近 10 倍。顯示以此 SCCO₂ 處理方法，雖無法大幅降低整體薄膜內之缺陷密度，但可對缺陷密度最高之介面交界處進行鈍化、降低缺陷濃度，其效果十分優異，進而可大幅提升元件轉換效率。

表一. 常用流體臨界溫度與臨界壓力表

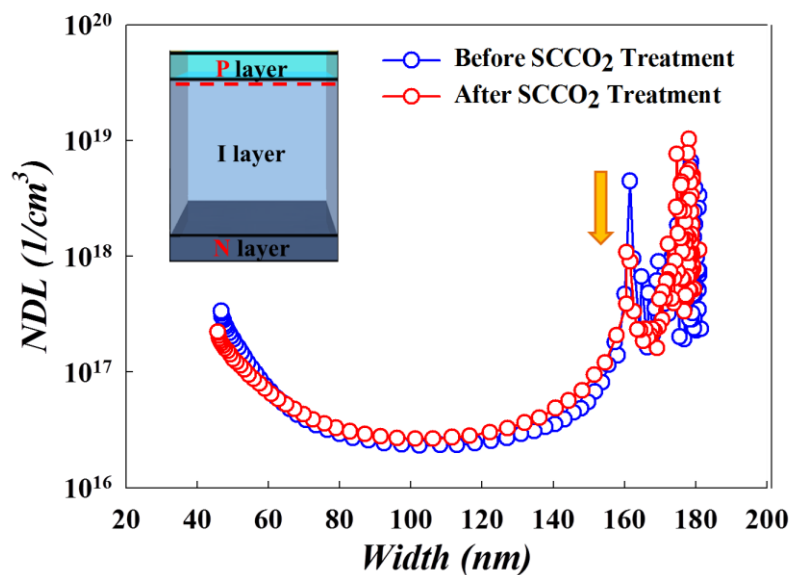
Fluid Name	Formula	Critical Temperature (°C)	Critical Pressure (MPa)
Ammonia	NH ₃	132.89	11.28
Carbon Dioxide	CO ₂	30.98	7.38
Hexafluorobenzene	C ₆ F ₆	237.78	2.77
Perfluoropropane	C ₃ F ₈	71.89	2.68
Sulfur Dioxide	SO ₂	157.50	7.88
Sulfur Hexafluoride	SF ₆	45.56	3.76
Water	H ₂ O	373.89	22.10
Xenon	Xe	16.61	5.88



圖十二. 超臨界二氧化碳流體處理示意圖



圖十三. PIN 結構處理前後之(a) 紅光環境下(b) 綠光環境下
(c) 藍光環境下之光電流(d) 量測之結構示意圖



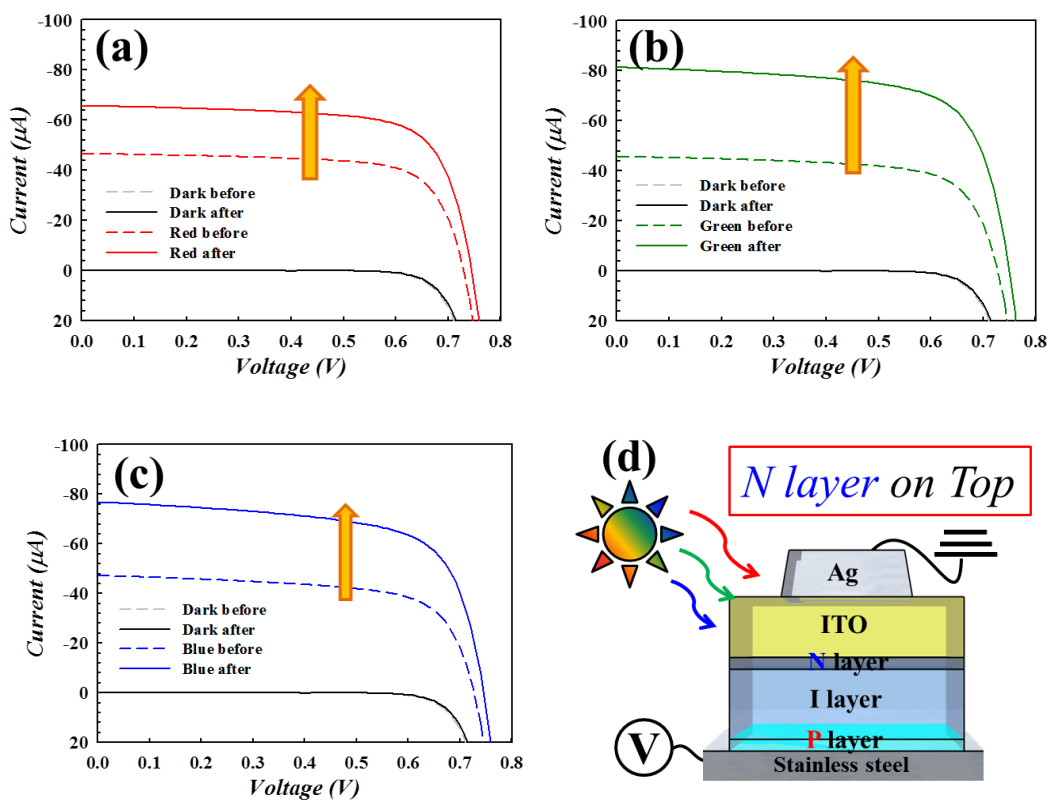
圖十四. PIN 結構經超臨界二氧化碳流體處理前後
之物理位置對缺陷密度關係圖

(二) NIP 結構之後處理改善

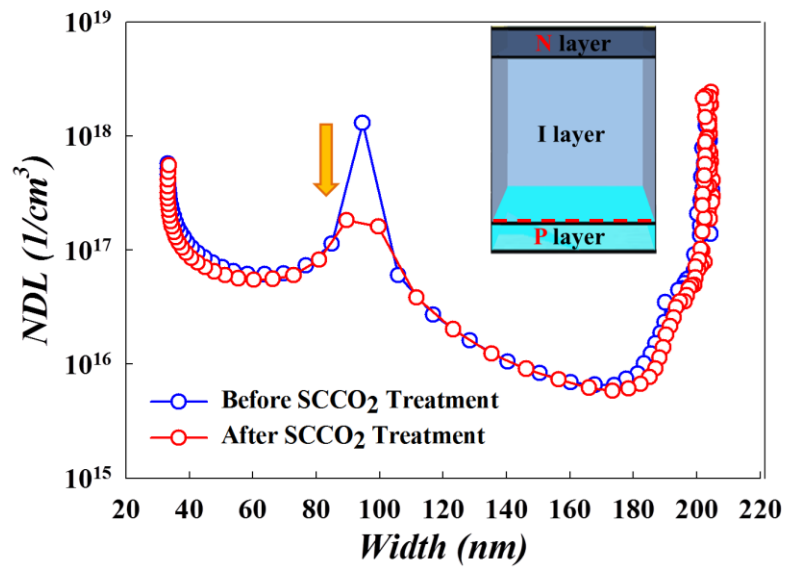
為了驗證 SCCO₂ 處理之效果可確實穿透薄膜，深入進入修補介面，製作了一倒置的 NIP 結構太陽能電池。一樣使用 50 μm 厚之不鏽鋼基板，反過來先成長 p-type 之碳化矽薄膜，再沉積無摻雜之非晶矽薄膜，最後再成長 n-type 之非晶矽薄膜。一樣以濺鍍方式鍍上 ITO 透明導電膜及指叉狀銀電極來完成元件。圖十五(a)(b)(c)為 NIP 結構經 SCCO₂ 處理前後，在不同光照環境下之電壓電流量測結果。經處理後之暗電流亦無明顯變化，與 PIN 結構之結果相同。其未施加偏壓時之電流亦在數十奈安培間，無上升跡象。處理前後一樣固定 3000 lux 之紅光、綠光、藍光之 LED 光源下進行電壓電流量測，元件處理後之光電流也提升 50% ~80% 不等。一樣有具顯大幅提升。而電壓電容量測法來萃取後之物理位置與缺陷密度關係如圖十六所示。其結果變動趨勢如同 PIN 結構，其深度 30 nm~90 nm 之 p-type SiC 區域與深度 90 nm~200 nm 之本質 α -Si 區域，經 SCCO₂ 處理後之缺陷密度與缺陷深度無明顯變動。而深度 90 nm 處界面之缺陷密度下降量也近 10 倍。顯示以此 SCCO₂ 處理方法，可有效降低介面處之缺陷濃度，避免產生之電子電洞對受缺陷再復合，進而提升元件轉換效率。

藉由此缺陷分布量測方式，可以評估出太陽能元件各種結構光電轉換效率的好壞，可以大幅加快太陽能電池的研發速度，使太陽

能電池的應用與高科技產業產品相輔相成，發展為以環保能源為訴求的產品。



圖十五. NIP 結構處理前後之(a) 紅光環境下(b) 綠光環境下
(c) 藍光環境下之光電流(d) 量測之結構示意圖



圖十六. NIP 結構經超臨界二氧化碳流體處理前後之物理位置對缺陷密度關係圖

表二. 經超臨界二氧化碳流體處理前後之開路電壓與短路電流密度比較

Sample Type	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	
P type up	-0.695	0.1	
SCCO ₂ P type up	-0.705	0.176	+76%
N type up	0.725	-0.09	
SCCO ₂ N type up	0.755	-0.175	+94%

肆、参考文献

1. Parsathi Chatterjee, J. Appl. Phys. 76 (2), 15, p1301-1313 (1994)
2. Y. Matsumoto, F. MeleH ndez, R. Asomoza, Solar Energy Materials & Solar Cells, 66, 163-170 (2001)
3. Arindam Sarker, Chandan Banerjee and A K Barua, J. Phys. D: Appl. Phys., 35, 1205–1209 (2002)
4. Tapati Jana, Swati RayU, Thin Solid Films, 376, p241~248 (2000)
5. A.O. Kodolbas, Solar Energy Materials & Solar Cells, 89, 49–59 (2005)
6. A. Janotta, R. Janssen, Journal of Non-Crystalline Solids, 299–302, 579–584 (2002)
7. J.David Cohen, Solar Cells,24, p287-297 (1988)
8. J.David Cohen, Shouvik Datta, Thin solid film, 516, p663-p669 (2008)
9. Yoram Lubianiker , J. David Cohen, Journal of Non-Crystalline Solids, 266~269 p253~257 (2000)
10. Michal Cwil, Thin Solid Films, 515, 6229–6232 (2007)
11. I. L. Repins, B. J. Stanbery, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, 14, p25–43 (2006)

12. Y. Kikuchi, K. Kurata, J. Nakatani, M. Hirao, and Y. Oshima, J. Hazard. Mater., 194, 283 (2011)
13. Dostal, V., Driscoll, M. & Hejzlar, P. “A supercritical carbon dioxide cycle for next generation nuclear reactors”, March 10, 2004 .