

非晶矽薄膜鈍化之矽晶太陽能電池

Crystalline Silicon Solar Cells Passivated by Amorphous Silicon Films

王立康

Likarn Wang

非晶矽薄膜鍍製於矽晶太陽能電池之表面，具有鈍化功能。鈍化的原理係非晶矽薄膜中的氫原子在適當溫度下往矽晶基板移動，修補矽晶基板表面的斷鍵而形成 Si-H 鍵。除此之外，本質非晶矽薄膜與晶體矽間亦形成等效電場，排阻光生電子往介面移動，而降低在介面之電子電洞複合率。本文探討兩種非晶矽薄膜(含氫與不含氫非晶矽)對矽晶太陽能電池特性之影響。與傳統含氫非晶矽的製程機台 PECVD 對照，LPCVD 機台製程不含氫之非晶矽以及多晶矽對矽晶太陽能電池所產生的表面鈍化效果亦可有效提升開路電壓。光學頻譜響應上的短波長及長波長區段也顯示前表面和背表面的表面複合速率減少導致光電流提升。我們一個較早期實驗的結果顯示，使用 LPCVD 在矽晶片兩面鍍製多晶矽薄膜後，太陽能電池效率從 18.1% 提升至 18.4%。

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si) is a material that can passivate crystalline silicon (c-Si) solar cells, when deposited on the surfaces of the cells. The passivation results from the movement of hydrogen atoms residing in the a-Si toward the a-Si/c-Si interface to fix dangling bonds at a proper temperature and to form Si-H bonds. Besides, a field can be built between the a-Si/c-Si interface, repelling photogenerated electrons to combine with holes and henceforth reducing surface recombination rate. In this article, we present two types of a-Si films (hydrogenated and non-hydrogenated) that prove to improve the performance of crystalline silicon solar cells. Hydrogenated a-Si can be grown on the surface of a silicon solar wafer by PECVD, while non-hydrogenated a-Si can be grown by LPCVD, both improving V_{oc} . One of our earlier experiments revealed that the conversion efficiency of a solar cell with LPCVD grown a-Si deposited on two-side surfaces of the cell was enhanced from 18.1% to 18.4%.

一、前言

目前矽晶太陽能電池的市占率佔所有太陽能電池的大宗，這個現象在太陽能等級矽晶片的成本價格下滑甚鉅的當前尤其明顯。原本看好的薄膜太陽能電池，其製造設備所費不貲，其低材料成本的優勢在現今亦不敵矽晶材料成本大幅降價的競爭，顯

得態勢居下風。在矽晶太陽能電池方面，多數報導預測，由於目前庫存水位仍相對高，致使價格還不是在最低的位置。

在矽晶太陽能業界盡力出清庫存的過程中，恐怕還有一番劇烈變動的情形，此時諸多廠商，尤其是電池製造端勢必又要淘汰一批。那些競爭力不足(在技術及財力)的廠商面臨兩種窘境，不是宣布破

產就是苦撐。前者行事較乾脆，後者則是在財力尚可支撐下，雖然可能是生產一片賠一片，但仍冀望春天的快速來臨而不忍捨棄其客戶。

矽晶太陽能電池片的光電轉換率，依各家製造商投資的人力與財力而有所不同，目前在 18.0% 至 18.6% (單晶、量產) 以及 16.5% 至 17.2% (多晶、量產) 左右。為達到獲致最大利潤，各製造商莫不尋求降低生產成本，以及提升電池片光電轉換效率的方法。在降低生產成本方面，廠家除了從漿料以及矽晶片材料的擷節上漸漸尋求最佳效應外，亦儘可能地從製程步驟的簡化著手。而在提升電池片的轉換效率上，許多製造商亦已注重外來技術的研究，像日本三洋電機公司的 HIT (heterojunction with intrinsic thin layer) 太陽能電池 (轉換效率 23%)、澳洲 PERL (passivated emitter and rear locally-diffused) 太陽能電池 (轉換效率 24.7%) 以及美國 SunPower 公司開發的全背電極元件 (轉換效率 24%) 等技術，皆吸引全球製造商的注目。因為台灣與中國大陸的總生產量居全球排名第一，這些技術正為華人世界的製造商所檢視中。雖然這些具有世界最高轉換效率的太陽能電池不是使用商業低成本的矽晶片所製造，但卻告訴了人們一項事實，那就是使用正確的方法，高效率的太陽能電池片是可以製造出來的，將來人們若從降低材料製造成本的途徑著手，就可實現剛才說的兩個目標—降低成本與提升效率。人類應該樂觀一些來看待正值景氣低迷的太陽能電池「產」業 (「慘」業汗名終究會被洗刷掉的)。

目前幾種高效率太陽能電池的技術皆有一個共通點，那就是矽晶片表面鈍化技術的使用，致使產生較高的開壓與電流。在高品質矽晶材料降價的達成期尚不可預測的此時，不少製造商看中了 HIT、PERL 和全背電極的技術。然而，目前這些技術所製造的太陽能電池不是製造過程過於複雜，就是需要添購額外昂貴設備。因此，如何避開這些問題，需要加入創新的思維。

本文係探討矽晶片表面鈍化的議題，藉使用含氫之非晶矽 (hydrogenated amorphous silicon) 薄膜所形成的少數載子壽命的提升，說明對矽晶太陽能電池性能的影響。此外，我們也將說明不含氫之非晶

矽以及多晶矽薄膜亦可提升矽晶太陽能電池性能，也就是說，我們可以使用較便宜的 LPCVD (low-pressure chemical vapor deposition) 機台來鍍製不含氫之矽薄膜，亦可提升矽晶太陽能電池的性能。

二、實驗說明

首先我們以 PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) 機台鍍製含氫之非晶矽薄膜以及氮化矽薄膜對少數載子壽命之影響，然後以 LPCVD 機台鍍製不含氫之非晶矽以及多晶矽薄膜來探討其對矽晶太陽能電池性能提升之效果。

1. 含氫非晶矽薄膜

我們將製成後的太陽能等級 p 型矽晶片 (textured p -type silicon wafer) 置於高溫 860°C 的擴散爐中形成正面具 n 型電性的薄層，片電阻 (sheet resistance) 約為 $55\ \Omega/\square$ 。接著，在正面與背面分別以 PECVD 機台鍍製 $103\ \text{nm}$ 及 $100\ \text{nm}$ 厚的氮化矽 (SiN_x) 薄膜，並加以退火 (annealing) 後以 QSSPC 方法測量少數載子壽命。少數載子壽命與退火溫度的關係如圖 1 的 \times 曲線所示 (圖中同時顯示僅有正面鍍製 $103\ \text{nm}$ 厚的 SiN_x 時的少數載子壽命以為比較，參考 \blacktriangle 曲線)。可以看出在 350°C 退火條件下，少數載子壽命提升至最高 (約 $18\ \mu\text{s}$)，但背面無 SiN_x 的情況下，少數載子壽命並無顯著上升現象，這說明背面以 SiN_x 鈍化的效果比正面 SiN_x 的效果大。少數載子壽命以退火溫度 350°C 最佳的原因是，PECVD 的鍍膜溫度是 300°C ，此時 SiN_x 薄膜中的氫原子尚不會離開薄膜，待溫度漸升時，氫才漸漸解離進入矽晶而修補矽晶片表面的斷鍵 (dangling bonds)，致使在 350°C 左右有最佳的修補效應，亦即測量的少數載子壽命最高。然而，當逐漸加高退火溫度時， Si-H 鍵又會斷裂，使氫原子溢出而少數載子壽命變短。

接著我們在擴散後的矽晶片正、背面皆以 PECVD 鍍製非晶矽 (a-Si:H) 薄膜，正面厚度 $5\ \text{nm}$ 而背面厚度為 $10\ \text{nm}$ (製程溫度為 285°C)。圖 2 中的 \bullet 曲線表示正面鍍膜有 SiN_x (覆蓋 a-Si:H) 而背面無 SiN_x 情況下的少數載子壽命與退火溫度之關

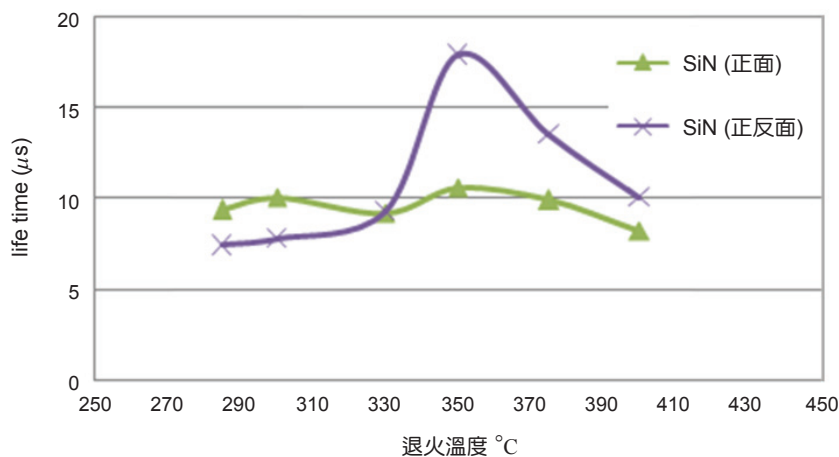


圖 1. 氮化矽的 QSSPC lifetime 圖。

係，大約可看出，在 330 °C–370 °C 有最高的少數載子壽命 (約 16 μs–17 μs)。

此時的少數載子壽命約略與圖 1 的最高值相同，這說明雖然在背面無 SiN_x，但有 a-Si:H 的效果差不多與兩面僅有 SiN_x 的效果相同，且說明本質性的 (intrinsic) 含氫非晶矽中的氫在適當退火溫度下，有鈍化表面功能，也似乎就是說僅有數 nm 厚的 a-Si 卻有與厚 100 nm 的 SiN_x 幾乎有同等鈍化的效力。但其實是有一項主要因素使 a-Si 在正面具有增強鈍化的功效，那就是本質性的 a-Si 與 n 型晶體矽接面形成的場效鈍化 (field-effect passivation) 效果。圖 2 的 ■ 曲線表示正、背面皆鍍製有 SiN_x (正面厚度 103 nm，背面厚度 100 nm)，亦即雙面皆有 a-Si:H 和 SiN_x 的情況下，少數載子壽命與退火溫度之關係。由圖看出，在 350 °C 附近，少數載子壽命提升至最高值 (約 39 μs)。

與圖 1 的曲線比較，顯然兩面加上了 a-Si:H 之後，少數載子的壽命大幅提升了，也說明了 a-Si:H 之鈍化效能。這樣的結果表示，在製作矽晶太陽能電池時，a-Si:H 在提升電池的性能上是功不可沒的。以上實驗裡的 SiN_x 薄膜皆由國家奈米元件實驗室 (NDL) 的電漿化學氣相沉積 (PECVD) 機台製作，其薄膜品質並不十分理想。我們曾經使用某一太陽能電池製造商的 PECVD 機台鍍製 SiN_x 薄膜，加上清華大學奈材中心的六吋 PECVD 機台鍍製 a-Si:H 薄膜，其少數載子壽命即使在未退火情況下達 45–65 μs (若僅鍍有 SiN_x 薄膜時的少數載子壽命為 25 μs 左右)。

我們做了一組有 PERL 結構以及無 PERL 結構的矽晶太陽能電池，其效率雖然沒有達到世界頂級的高轉換效率—相信是因為 NDL 與清華大學的設備為許多人共用之故，況且我們也沒有良好的

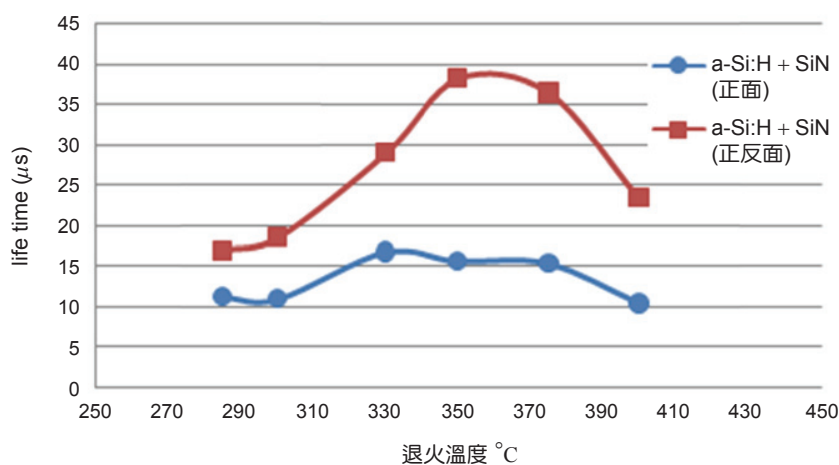


圖 2. a-Si:H + 氮化矽的 QSSPC lifetime 圖。

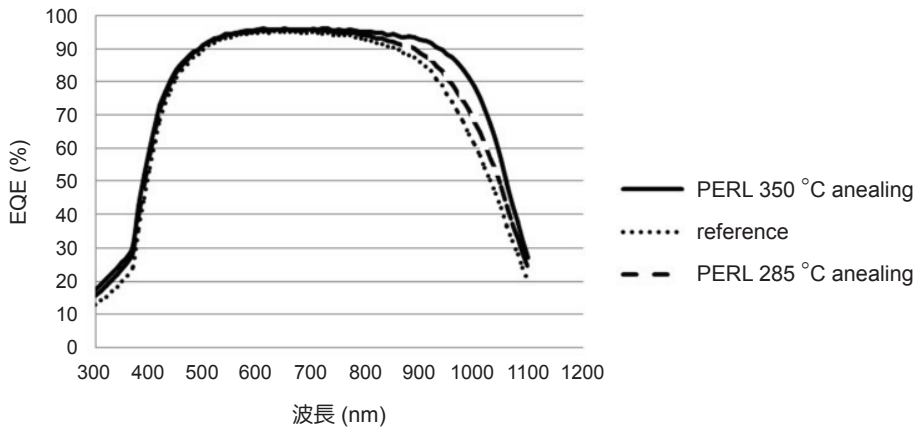


圖 3. 有無 PERL 結構之太陽能電池 EQE 比較圖。

燒結爐—但因為是以 a-Si:H 做為正、背面的鈍化層 (除了 SiN_x 之外)，它的效果是增加長、短波段的光電響應。圖 3 所示的虛線，是矽晶片在雙面鍍製 a-Si:H 後以 285 °C 溫度退火，接著在正、背面分別沉積 SiN_x 之 PERL 太陽能電池的光電響應；實線是在 350 °C 溫度退火處理下的 PERL 太陽能電池之光電響應；而點線係無 PERL 結構太陽能電池之光電響應。由於 PERL 結構之太陽能電池在長、短波段之光電響應較佳 (相對於無 PERL 結構者)，其光電轉換效率之提升是必然的 (若以正常生產線環境製作，PERL 結構太陽能電池應具有比無 PERL 結構者較高的開壓及短路電流)。

2. 不含氫之非晶/多晶薄膜

我們採用標準產業界晶向 (100) 單晶矽 *p* 型 Cz 矽晶板，厚度約 190 μm ，此研究的目的是面積為 12.5 cm \times 12.5 cm，阻值為 1–3 Ωcm 。我們使用 LPCVD 在 560 °C 和 620 °C 兩種溫度下，分別鍍製非晶矽和多晶矽薄膜 (皆為 15 nm 厚) 於太陽能電池晶片之兩面。經 FTIR 測量 (使用拋光片鍍製) 皆無矽氫鍵存在。然而，鍍製非晶矽 (sample B) 和多晶矽 (sample C) 薄膜於太陽電池晶片之兩面後，少數載子壽命分別提升至 30.76 μs 和 34.63 μs ，如圖 4 所示。未鍍膜之太陽電池晶片，其少數載子壽命為 9.7 μs (sample A)。可以看出，LPCVD 非晶矽以及多晶矽薄膜對太陽電池表面皆有鈍化效果。

我們量測具有 LPCVD 非晶矽和多晶矽薄膜的單晶太陽能電池之轉換效率，結果如表 1 所列。可

以看出，含有 LPCVD 非晶矽以及多晶矽薄膜之太陽能電池之開路電壓 (V_{oc}) 以及短路電流 (J_{sc}) 皆比參考片 (未含矽薄膜) 來得高，因此也就有較高的轉換效率。含有 LPCVD 多晶矽薄膜之太陽能電池的轉換效率較參考片提升了 0.29%。

三、低景氣中看到生機

大約兩年前，我們看到歐洲不少國家大方地補貼太陽能產業市場，漸漸地太陽能產業的舞台不僅限於家庭和大樓，同時也在辦公室和工廠等處。在日本傳出來的訊息是，當住宅用電在每度電 23–24 日圓的時候，很可能就是太陽能發電成

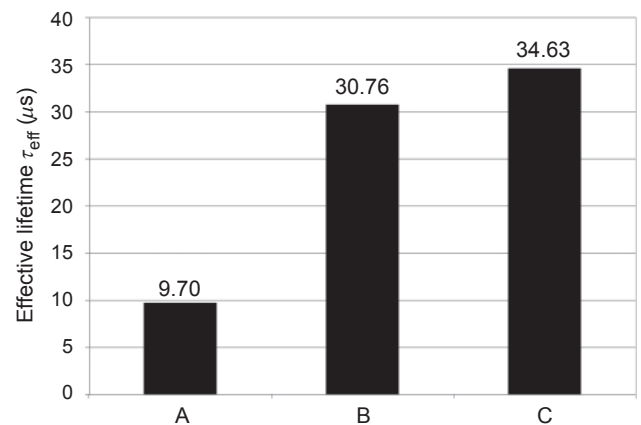


圖 4. LPCVD 鍍製非晶矽 (sample B) 和多晶矽 (sample C) 薄膜於太陽電池晶片之兩面後，少數載子壽命分別提升至 30.76 μs 和 34.63 μs 。未鍍膜之太陽電池晶片少數載子壽命為 9.7 μs 。

表 1. 在標準測試條件下 (即 AM 1.5G and 25 °C) 所量得之轉換效率。參考片、含 LPCVD 非晶矽 (a-Si deposition) 和多晶矽 (poly-Si deposition) 薄膜之太陽能電池，其轉換效率之最高、最低與平均直皆列於此表。

		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	F.F. (%)	Eff (%)
reference	best	0.628	37.05	78.45	18.24
	average	0.625	36.87	78.56	18.09
	worst	0.621	36.70	78.73	17.94
a-Si deposition	best	0.630	37.29	78.23	18.39
	average	0.630	37.22	78.13	18.32
	worst	0.629	37.19	77.87	18.23
poly-Si deposition	best	0.631	37.40	78.26	18.46
	average	0.631	37.30	78.15	18.38
	worst	0.630	37.28	77.90	18.28

本與市電同價的時候了 (Nikkei Electronics, Taiwan Edition, 2011)。然而 2011 年的第一季裡，由於模組製造商不斷擴大銷售管道，導致庫存數量提高許多。Solarbuzz 曾表示，2011 年模組製造商打算提高 55% 的出貨量，但產業將面臨極具挑戰的下半年，尤其是供給和需求的不平衡狀況。去年歐洲幾個大國削減補助，造成了現在看到產業低迷的景象，許多生產廠家某些生產線停工了，這樣的現象依稀記得在大約在四年前亦曾出現過，也就是說，市場的起伏似乎是一種常態。但作者相信，人類必須依靠能源生活且必須巧妙地維護這顆地球，因此扮演替代能源重要角色的太陽能電池產業應該是會永續不墜地屹立著。

無論如何，市場的競爭，乃是產業個體據以生存之道。如何在目前低迷的氣氛下，積極培養實力，努力研發新技術，以待不久再度百花盛開的景象到來時，能夠拿出與人競爭的寶劍利器，才是根本生存之道，也是將來得以發達之道。在太陽能矽晶電池領域，國內的競爭對手來自像是德國 Q-cell、美國 Schott Solar、日本 Sharp 等國際廠商，以及彼岸的較勁對手，例如尚德、晶澳等。在這種面臨產業更新技術的急迫氣氛下，國內廠商不妨借重本國研究單位的研發能量，例如學術界從事

相關研究的學者們或是經濟部工業研究院的人力等。作者曾走訪國內與大陸幾家廠商，發覺大陸廠商的積極與開放心態值得國內借鏡，也就是說，他們會不惜花重金來取得技術的研發，以增加量產的產品技術提升。國內學術界有一位學者有一次曾經拿他的一項技術推銷給國內某家廠商，得到回覆是怕污染廠家的設備 (此一技術目前與大陸廠家合作中，亦未曾見到污染的情事)，於此對國內較保守的心態可見一斑。最近這位學者又去另一家推銷技術，得到的響應也是冷淡，這位學者遺憾地與大陸廠家合作。目前從少數載子壽命的大幅提升來看，該位學者提出的量產製程技術搭配 PERL 的結構，應該可將轉換效率往上推絕對值 0.6–0.8% 以上 (使用 solar grade 矽晶片)。作者認為那位學者感覺遺憾的不是個人利害的關係，而是技術未能生根本土，這與去年一位清華大學優秀的教授被南韓三星重金禮聘，同樣顯示著國內一些廠商在技術研發上具有裹足不前的保守心態，在競爭的洪流中終究會居於弱勢。

四、結論

本文已驗證 a-Si:H 作為正、背面的鈍化層，配合正、背面鍍製 SiN_x 後，矽晶片的少數載子壽命可大幅提升，將此應用於 PERL 太陽能矽晶電池上，對提升轉換效率勢必有很大的效能。文獻上對此已有諸多報導，然而欠缺的是一個經濟 (cost-effective) 的量產技術。本實驗室經一年餘的研究已成功發展一個產生 PERL 結構的技術，不需要雷射熔燒，而是採用化學蝕刻方式達到量產化。本文亦已驗證不含氫之 a-Si 及 poly-Si 作為正、背面的鈍化層可提升單晶矽太陽能電池之轉換效率，其提升率為絕對值 0.3%。由於 LPCVD 機台遠較 PECVD 機台便宜，不失為一個作為鈍化矽晶片而提升單晶太陽能電池性能的良好選擇。

參考文獻

1. J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 7, 471 (1999).
2. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *Solar Energy Materials and*

- Solar Cells*, **65**, 429 (2001).
3. S. Dauwe, J. Schmidt, and R. Hezel, "Very low surface recombination velocities on p-and n-type silicon wafers passivated with hydrogenated amorphous silicon films," *Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1246-1249 (2002).
 4. T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, and E. Maruyama, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 18(2011).
 5. <http://www.solarpowerworldonline.com/2012/03/sunpower-announces-world-record-efficiency-solar-cell-now-in-commercial-production/>



王立康先生為美國賓州州立大學博士，現任國立清華大學光電工程學研究所教授兼任所長。

Likarn Wang received his Ph.D. from the Pennsylvania State University, University Park, U.S.A. He is currently a professor and the director of Institute of Photonics Technologies, National Tsing Hua University.